НАО «Карагандинский технический университет
имени Абылкаса Сагинова»

УДК 669.01 Т 87 На правах рукописи

ТУРЕБЕКОВА КАРАКАТ СЕРИКОВНА

Разработка технологии получения концентрата цветных металлов и оксида кремния из отвальных хвостов обогатительных фабрик

8D07203 – Металлургия

Диссертация на соискание степени
доктора философии PhD

Научные консультанты:

PhD, и.о. доцента
Султангазиев Р.Б.

д.т.н., профессор
Морозов Ю.П.
«Уральский государственный
горный университет»,
г. Екатеринбург (РФ)

Республика Казахстан
Караганда, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ 5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 6
ВВЕДЕНИЕ 7
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК 12
1.1 Анализ сырьевой базы промышленности цветных металлов 12
1.2 Обзор существующих технологий переработки отвальных хвостов в мире 13
1.3 Обзор существующих технологий переработки отвальных хвостов в Казахстане 16
1.4 Постановка задач исследований 26
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ КАРАГАЙЛИНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ 27
2.1 Характеристика полиметаллических руд Карагайлинского месторождения и способы их переработки 27
2.2 Опыты определения оптимальных условий автоклавного обескремнивания цинкового продукта 30
2.3 Минералогический состав исследуемых отвальных хвостов 35
2.4 Вещественный состав сырья 38
2.5 Гранулометрический состав сырья 39
2.6 Химический состав гранулометрического распределения сырья 42
2.7 Выводы по второму разделу 45
3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРЬЯ СО ВСКРЫВАЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ 46
3.1 Методика расчета 46
3.2 Исходные термодинамические данные 48
3.3 Взаимодействие с бифторидом аммония 53
3.4 Взаимодействие фторидов металлов с гидросульфатом аммония 57
3.5 Взаимодействие оксидов и сульфидов металлов с гидросульфатом аммония 60
3.6 Выводы по третьему разделу 64
4 РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ФТОРО–СУЛЬФАТОАММОНИЙНОГО ВСКРЫТИЯ СЫРЬЯ И ФЛОТАЦИИ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ 66
4.1 Методика исследований 66
4.2 Исследование влияния условий спекания на вскрытие баритового сырья 68

4.3 Разработка схемы выщелачивания баритового продукта 72
4.3.1 Обзор способов обескремнивания сырья 72
4.3.2 Обескремнивание баритового сырья 73
4.4 Разработка схемы термохимический способа получения оксида кремния 78
4.5 Выбор схемы и реагентов для флотации. Определение оптимальных условий флотации с привлечением метода планирования эксперимента 82
4.5.1 Флотация баритового сырья по простой схеме 83
4.5.2 Флотация баритового сырья по простой схеме с известью 84
4.5.3 Флотация баритового сырья по коллективно-селективной схеме 87
4.5.4 Коллективная флотация обескремненного баритового сырья 89
4.5.5 Выбор условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья 91
4.6 Выводы по четвертому разделу 95
5 РАЗРАБОТКА СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И РЕГЕНЕРАЦИИ ВСКРЫВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ 97
5.1 Регенерация бифторида аммония 102
5.2 Регенерация фторида аммония 108
5.3 Составление технологического регламента 109
5.4 Выводы по пятому разделу 109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 111
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 115
ПРИЛОЖЕНИЕ А - Паспорт технологической исходной пробы 121
ПРИЛОЖЕНИЕ Б - Акт о проведении испытаний 122
ПРИЛОЖЕНИЕ В - Технологический регламент 124

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 4682-84. «Концентрат баритовый. Технические услови»;

ГОСТ 19347-2014. «Медный купорос. Технические условия»;

ГОСТ 9546-75*. «Аммоний фтористый кислый. Технические условия»;

ГОСТ 9097-82. «Сульфат аммония»;

ГОСТ 12.1.007-76. «Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности»;

ГОСТ 7927-75. «Ксантогенаты калия бутиловый и этиловый. Технические условия»;

ГОСТ 18307-78. «Сажа белая. Технические условия».

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Техногенное сырье – это минеральное образование (месторождения), накопление которых произошло в результате производственной деятельности промышленных предприятий в последнее столетие.

Флотация – один из методов обогащения полезных ископаемых, который основан на различии способностей минералов удерживаться на межфазовой поверхности, обусловленный различием в удельных поверхностных энергиях.

Обескремнивание – процесс целью которого является снижение концентрации соединений кремния.

Минералогический анализ – это комплекс методов изучения полезных ископаемых, направленный на получение достоверной информации об их минеральном составе и морфоструктурных характеристиках, реальном составе, строении и свойствах слагающих их минералов.

Гранулометрический анализ – эта функция распределения дисперсной фазы по размерам частиц, выраженные в виде аналитических выражений или графически интегральный, или дифференциальный гранулометрический состав дисперсной фазы

Термодинамический анализ – дает возможность судить об оптимальной для выхода продукта температуре реакции.

Бифторид аммония – существует в виде бесцветных кристаллов, легко и быстро растворимых в воде, хорошо впитывающих влагу.

Гидросульфат аммония – неорганическое соединение, кислая соль аммония и серной кислоты с формулой NH_4HSO_4, бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Выщелачивание – это процесс перевода основного металла из твердой фазы (руды или концентрата) в жидкую, с помощью селективных растворителей.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие обозначения и сокращения:

США – Соединенные штаты Америки;

УГМК – Уральская горно-металлургическая компания;

РФ – Российская Федерация;

КНЦ – Кольский научный центр;

РАН – Российская академия наук;

ОАО – открытое акционерное общество;

УрО РАН – Уральское отделение Российской академии наук;

ТМО – техногенные минеральные образования;

ВКО – Восточно-Казахстанская область;

ЗКО – Западно-Казахстанскаяобласть;

СКО – Северо-Казахстанскаяобласть;

МИИР – Министерство индустрии и инновационного развития;

АО – акционерное общество;

НО – национальный оператор;

ПХД – полихлорированные дифенилы;

РК – Республика Казахстан;

ГОК – горно-обогатительный комбинат;

ЦНИЛ – центральная научно-исследовательская лаборатория;

ЦПКТБ – центральное проектно-конструкторское и технологическое бюро;

КазССР – Казахская советская социалистическая республика;

ГФСА – гексафторосиликат аммония;

ФМЛ – машина флотационная механическая лабораторная;

Т:Ж – твердое:жидкое.

Размерности физических величин, приведенных в настоящей диссертации, взяты в соответствии с ГОСТ 8.315-2019 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов».

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние решаемой и научно-технологической проблемы. Данная работа направлена на решение проблемы переработки баритсодержащих отходов. Проблема обусловлена отсутствием технологии, позволяющей эффективно перерабатывать такие отходы и получать из них товарные продукты.

Лежалые хвосты обогащения полиметаллических руд рассматривались как сырье, которое будет перерабатываться в далеком будущем при более высоком уровне техники и технологии. Но по экологической обстановке в регионах размещения данных хвостов надо пересмотреть данную точку зрения.

Работами [1-3] доказано, что длительное хранение сульфидного сырья в окислительных условиях хвостохранилищ вызывает его необратимые изменения, а также приводит к загрязнению окружающей среды и к потере металлов.

Проблема переработки баритсодержащих отходов в сложном минералогическом составе, что обуславливает неэффективность применения традиционных методов переработки – кислотного выщелачивания и флотации.

К баритсодержащим отходам относятся отвальные хвосты Карагайлинской обогатительной фабрики, которые складированы в хвостохранилищах. Эти хвостохранилища занимают огромную территорию и являются источниками загрязнения почвы, воздушного и водного бассейнов тяжелыми металлами, баритовой пылью.

Основание и исходные данные для разработки темы. Отходы переработки барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения обладают большим экономическим потенциалом. Они имеют в своем составе $BaSO_4$ до 40%, Cu 0,2 %, Zn 0,6%, Pb 0,5% (ПРИЛОЖЕНИЕ А) по которым данные отходы можно классифицировать как промышленное полиметаллическое баритовое сырье. Они обладают преимуществом перед минеральным сырьем – не требуют затрат на извлечение из недр и измельчение. Запасы отходов значительны – до двух десятков миллионов тонн.

Проблема переработки данного вида сырья заключается в раскрытии сростков рудных минералов с кремнийсодержащими минералами пустой породы. Перспективным решением проблемы является вскрытие сырья химическими методами и, в частности, методом фторо-сульфатоаммонийного обескремнивания.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы. Обоснованием для выполнения исследований является утверждение темы докторской диссертации: «Разработка технологии получения концентрата цветных металлов и оксида кремния из отвальных хвостов обогатительных фабрик» ученым советом от 30.10.2019 г. (протокол №697), по образовательной программе 8D070203 «Металлургия». Научные консультанты: Султангазиев Руслан Бауржанович - PhD, и.о. доцента кафедры «Нанотехнологии и металлургия», КарТУ им. Абылкаса Сагинова; Морозов

Юрий Петрович – доктор технических наук, профессор, Уральский государственный горный университет, РФ.

Поведение компонентов баритсодержащих отходов – барита, сульфидов металлов, при фторо-сульфатоаммонийном спекании не исследовано. Необходимо теоретически и экспериментально обосновать эффективность применения фторо-сульфатоаммонийного вскрытия баритсодержащих отходов.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них. Обзор научно-технической литературы и патентные исследования в этой области свидетельствуют о новизне предлагаемой научной разработки.

Новый технологический прием, является развитием известного фтороаммонийного метода вскрытия высококремнистых материалов, разрабатываемого в следующих научно-исследовательских организациях: Томский государственный политехнический университет, Россия; Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Россия; Северская государственная технологическая академия, Россия; Запорожская государственная инженерная академия, Украина; Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов, Казахстан; АО «Центр наук о земле, металлургии и обогащения», Казахстан.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации. Проведение научно-исследовательской работы метрологически обеспечено наличием сертифицированной химико-аналитической лаборатории. Метрологические измерения выполнены на контрольно-измерительных приборах, поверенных в соответствии с нормативными документами. Для определения принципиальной возможности взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами будет применен метод термодинамического анализа. Для определения оптимальных условий проведения каждого цикла технологии будет использован метод математической статистики. Для определения состава получаемых продуктов будут применены методы химического и физико-химического анализа. Анализ продуктов осуществлялся в сертифицированной лаборатории химического анализа. Приборы и оборудование систематически поверяются, что обеспечивает достоверность получаемых результатов.

Актуальность темы. Работа посвящена поиску решения проблемы утилизации баритсодержащих отходов. Решение данной проблемы имеет экологическое и экономическое значение.

Экологическая сторона проблемы обусловлена негативным воздействием баритсодержащих отходов на окружающую среду:

- в рамках хвостохранилищ они занимают значительные площади земель общего пользования;
- являются источником загрязнения почвы, воздушного и водного бассейнов.

Решение проблемы позволило бы улучшить экологическую обстановку вокруг предприятий, производящих данный вид отходов.

С экономической точки зрения утилизация баритсодержащих отходов необходима, во-первых, в плане уменьшения материальных затрат на содержание хвостохранилищ. Во-вторых. Решение проблемы превратило бы баритсодержащие отходы в промышленный сырьевой источник барита, кремнезема, тяжелых цветных металлов, который выгодно отличатся от обычных месторождений полезных ископаемых тем, что находится на поверхности и не требует расходов на добычу из недр.

Цель работы – разработка комбинированной технологии получения коллективного концентрата цветных металлов и оксида кремния из отвальных хвостов Карагайлинской обогатительной фабрики.

Объектом исследования является отходы переработки барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения.

Предмет исследования: процессы спекания и обескремнивания баритового сырья, расход реагентов для флотационного получения концентрата.

Задачи исследования. В соответствии с указанной целью в диссертации поставлены следующие задачи:

- исследование вещественного, гранулометрического составов и свойств отвальных хвостов обогатительной фабрики;
- термодинамический анализ взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами;
- разработка схемы фторо- сульфатоаммонийного вскрытия сырьяи флотации отвальных хвостов в лабораторных условиях;
- разработка схемы выщелачивания баритового продукта;
- разработка схемы получения оксида кремния;
- исследование флотации обескремненного продукта и определение условий получения концентратов цветных металлов;
- выбор схемы и реагентов для флотации. Определение оптимальных условий флотации с привлечением метода планирования эксперимента;
- тестирование разработанной технологии в укрупненно-лабораторных испытаниях.

Научная новизна состоит в способе переработки баритсодержащих отходов – комбинировании флотационного и химического (обескремнивание) обогащения. Химическое обогащение основано на использовании фторо- и сульфатоаммонийных солей для вскрытия и обескремнивания баритового материала с извлечением оксида кремния в отдельный продукт и получением концентрата цветных металлов. В настоящей работе впервые:

- проведен термодинамический анализ взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами;
- создана математическая модель вскрытия сырья в виде уравнения и определены оптимальные условия процесса;
- создана математическая модель процесса извлечения кремния из баритового сырья выщелачиванием раствором;

- создана математическая модель флотации в виде уравнения и определены оптимальные условия процесса для получения концентрата из обескремненного продукта.

Практическая ценность работы:

- Исследован химический и гранулометрический состав баритового сырья.
- Проведен термодинамический анализ взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами.
- Разработана схема фторо- сульфатоаммонийного вскрытия сырья.
- Определены оптимальные условия водного выщелачивание баритового сырья в присутствии фторида аммония: температура 95°С; время 80 мин. и концентрация исходного раствора фторида аммония 25%.
- Определены условия получения оксида кремния из баритового сырья термохимическим способом: спекание с бифторидом и сульфатом аммония при температурах 200 и 400°С в течение 3 часов; гидролиз уловленного гексафторосиликата аммония 10%-ным раствором аммиака.
- Подобрана коллективная схема и реагенты – медный купорос, бутиловый ксантогенат калия, Т-92 для флотации баритового сырья.
- Определены оптимальные условия флотации баритового сырья и получения коллективного концентрата: расход медного купороса 150 г/т; время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин.; расход собирателя 400 г/т.
- Определены условия и разработана схема получения баритового концентрата.
- Определены условия и разработаны схемы регенерации вскрывающих реагентов.
- Составлен технологический регламент на переработку баритсодержащих отходов по новой технологии.
- Составлен акт проведения испытаний по флотационному обогащению баритового сырья после химического вскрытия на базе Химико-металлургического института имени Ж. Абишева.

Методы исследования. Методами химического, минералогического, ситового и спектрального анализа исследован состав баритсодержащего сырья. Установлено наличие оксида кремния до 41%, сульфата бария до 33%, сульфидов цинка, свинца и меди в сумме до 2%.

Проведен термодинамический анализ и показана принципиальная возможность селективного термохимического вскрытия баритового сырья сочетанием бифторида и сульфата аммония в интервале 200 – 400°С.

Методом планирования эксперимента исследовано спекание баритового сырья с сульфатом и бифторидом аммония. Получена математическая модель процесса и определены оптимальные условия спекания – температура 200 - 400°С, расход сульфата аммония 77% и расход бифторида аммония 100%.

С использованием метода планирования проведены эксперименты по водному выщелачиванию баритового сырья в присутствии фторида аммония. Получена математическая модель процесса и определены оптимальные условия выщелачивания баритового сырья, обеспечивающие получение

обескремненного концентрата состава, масс. %: SiO_2 – 1,9; $BaSO_4$ – 67,3; Fe – 8,4; Zn – 1,09; Pb – 0,91; Cu – 0,36.

Разработана термохимическая схема получения оксида кремния из баритового сырья. Данный способ обеспечивает глубокое обескремнивание сырья с получением оксида кремния сорта «белая сажа». Проведены исследования по флотации баритового сырья. Установлена эффективность коллективной флотации обескремненного баритового продукта, который обеспечивает извлечение в коллективный концентрат меди не ниже 85%, свинца 81% и цинка 80%. При этом качество баритового концентрата возрастает до 76%. Эти данные подтверждены актом испытаний, проведенным в Химико-металлургическом институте им. Ж. Абишева (ПРИЛОЖЕНИЕ Б).

С использованием метода планирования проведены эксперименты по оптимизации условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья. Получена математическая модель процесса и определены оптимальные условия флотации, которые обеспечивают повышение извлечения цветных металлов в коллективный концентрат до 98%.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты химического, минералогического, ситового и спектрального анализа исходного сырья;
- результаты термодинамического анализа и принципиальная возможность селективного термохимического вскрытия баритового сырья;
- результаты спекания баритового сырья с сульфатом и бифторидом аммония;
- результаты исследования по флотации баритового сырья;
- результаты экспериментов по оптимизации условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья.

Работа выполнялась на кафедре «Нанотехнологии и металлургия» Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова и в лаборатории «Химия и технология высококремнистых материалов» Химико-металлургического института имени Ж.Абишева.

Апробация работы. По результатам проведённых исследований опубликовано 8 работ в отечественных и зарубежных изданиях, в том числе:

- 2 статья в международном научном журнале («Metalurgija» (Croatia));
- 3 статьи в научных изданиях рекомендованных КОКНВО МНВО РК («Труды университета» №4 (89) (Караганда, Казахстан), «Горный журнал Казахстана» №12 (212), (Алматы, Казахстан), «Труды университета» №1 (90) (Караганда, Казахстан));
- а также результаты исследований были представлены автором в 3 докладах на международных научно-практических конференциях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, основной части из 5 глав, заключения, приложения. Объем диссертации составляет 120 страниц машинописного текста, работа содержит 29 рисунков, 71 таблиц, списка использованных источников, включающего 84 наименований.

1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ ФАБРИК

1.1 Анализ сырьевой базы промышленности цветных металлов

Цветная металлургия – это промышленная отрасль, которая включает в себя предприятия, занимающиеся добычей руд, содержащих разные цветные металлы, обогащением этих руд, а также переработкой, которая включает и выплавку, и создание сплавов и пр.

Цветная металлургия Казахстана является старейшей и ведущей отраслью промышленности, развитие которой базируется на колоссальных ресурсах полезных ископаемых и оказывает огромное влияние на формирование всего промышленного комплекса Республики Казахстан.

Цветные металлы Казахстана отличаются высоким качеством. Так, усть-каменогорский цинк, балхашская и жезказганская медь зарегистрированы в качестве эталонов на Лондонской бирже цветных металлов. В настоящее время Казахстан экспортирует цветные металлы более чем в 30 стран мира.

По оценкам зарубежных экспертов, Казахстан занимает сильные позиции на международном рынке цветных металлов. По уровню производства Казахстан входит в число крупных в мире производителей и экспортеров рафинированной меди. Доля республики в мировом производстве меди составляет 2,3%. При этом практически вся производимая в стране медь экспортируется за рубеж. Основными импортерами казахстанской меди являются Италия, Германия и другие страны [4].

Карагандинский район − относительно новый район по добычи полиметаллических руд, который начал осваиваться после войны. Карагайлинский горно-обогатительный комбинат, находящийся здесь, поставляет свинцовые, цинковые и другие концентраты металлургическим предприятиям Восточного и Южного Казахстана [5].

Первостепенными проблемами развития цветной металлургии Казахстана являются: отсутствие резервных месторождений с рентабельными запасами сырья, высокая степень износа основных производственных фондов, высокая степень загрязнения окружающей среды и технологическое отставание, отсутствие интегрированных комплексов с полным циклом производства от добычи до выпуска продукции с высокой степенью товарной готовности, малая емкость и рассредоточенность внутреннего рынка, высокая энергоемкость, трудоемкость и материалоемкость продукции.

Разведанные запасы цветных металлов в недрах обеспечивают промышленность не более чем на 10−15 лет. С целью недопущения критического истощения минерально-сырьевой базы, являющейся материальной основой для развития экономики республики в целом, необходимо заняться вопросами вовлечения в отработку рудных проявлений с бедным содержанием металлов и переработку лежалых хвостов с хорошим содержанием цветных металлов.

Другим важным путем укрепления сырьевой базы цветной металлургии является использование шлаков, в которых содержание ряда металлов значительно выше, чем в добываемой руде. В отвалах металлургических предприятий накопились десятки миллионов тонн шлака. Себестоимость металлов, извлекаемых из шлаков, значительно ниже, чем получаемых из руд. В этом контексте весьма показателен пример: на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате построена установка по использованию шлаков текущего производства. Создана и испытана в промышленных условиях технология извлечения полезных компонентов из старых отвалов [6].

Анализ текущей ситуации показывает, что наряду с положительными тенденциями в отрасли имеются и проблемные вопросы, которые не находят своего решения. Доля горно-металлургической отрасли в общем объеме промышленного производства в Республике Казахстан составляет − 17,5%, добыча руд цветных металлов − 2,3%. Перспективные возможности технологического развития горно-металлургической отрасли: в цветной металлургии − производство чистых металлов (алюминий, медь, золото, титан) и изделий из них (катанки, проволоки, проката, профиля и сплавов, а также ювелирных изделий). Основной задачей отрасли является создание металлургических производств последующих переделов, обеспечивающих развитие машиностроения, строительной индустрии и других отраслей промышленности. Необходимо увеличивать удельный вес наукоемких отраслей с экологически чистыми технологиями в добывающей отрасли минерально-сырьевых продуктов и промышленных предприятий, ориентированных на внутренний республиканский рынок. Наладить эффективный механизм инвестирования в минерально-сырьевой и металлургический комплекс, научные исследования в эти отрасли, чтобы не допустить отставания страны от мирового уровня [6].

1.2 Обзор существующих технологий переработки отвальных хвостов в мире

Техногенное сырье – это минеральное образование (месторождения), накопление которых произошло в результате производственной деятельности промышленных предприятий в последнее столетие. Современные технологии и оборудование дают возможность частично или полностью извлекать полезные металлы и минералы из техногенного сырья.

Особенности техногенного сырья следующие:

- экологическая опасность различной степени;
- залегание на поверхности;
- наличие видоизмененных минералов и соединений;
- малый размер частиц [7].

Экологическая и экономическая эффективность переработки техногенного сырья зависит от полноты и комплексности его использования. Комплексность использования техногенного сырья заключается не только в извлечении полезных компонентов (металлов и минералов), которые составляют

незначительную долю в его составе, но и в использовании основной массы этих отходов в качестве строительных материалов или других продуктов широкого потребления. Именно такие задачи ставятся перед исследователями, производственниками и инвесторами, когда встает вопрос об освоении техногенного месторождения. Экологическая составляющая при выборе технологии переработки техногенного сырья в настоящее время приобретает приоритетный характер. По данным академика Чантурия В.А. и Шадруновой И.В. [8], на промышленных предприятиях России в настоящее время ежегодно образуется 7 млрд. т техногенных отходов.

Проблемы, связанные в настоящее время с техногенными образованиями в мире, являются одним из важнейших. Самой главной проблемой является постоянное увеличение объемов техногенных продуктов, которое несоизмеримо с их использованием. Средний уровень использования промышленных отходов по России в настоящее время составляет лишь 28-30%, при этом доля использования отходов производства в качестве вторичного сырья не превышает 11%. В Европе процент использования промышленных отходов составляет 85%, в США – 95% [9].

К числу главных недостатков использования месторождений полезных ископаемых относятся все еще недостаточное извлечение полезного компонента при добыче.

Немалая часть полезных ископаемых после их добычи из недр теряется в процессе последующей переработки как при первичной рудоразборке и обогащении, так и при извлечении полезных компонентов из получаемых полупродуктов на стадии металлургического передела.

Ценные элементы теряются в хвостах обогатительных фабрик, в шлаках, пылях металлургических заводов, улетучиваются с отходящими газами или сбрасываются вместе со сточными водами. Эти потери происходят по основным, но еще в большей степени по попутным полезным компонентам и обуславливаются в основном несовершенством существующих методов и технологических схем переработки минерального сырья.

Выполнены работы по обогащению хвостов завода Доре Акбакайского ГОКа с применением центробежного сепаратора, разработанного Уральским техническим университетом, и получены результаты, сопоставимые с технологическими показателями обогащения на аппаратах «Knelson».

Комплексное использование месторождений полезных ископаемых имеет важное значение для интенсификации промышленного производства металлов. Благодаря развитию технологий осуществляется вовлечение в технологические процессы сложного минерального и техногенного сырья (забалансовые запасы, отвалы промпродуктов, хвосты обогатительных фабрик) [10].

Большую долю техногенного сырья составляют лежалые продукты хвостохранилищ обогатительных фабрик. Это и железосодержащие шламы металлургических комбинатов, и отвальные окисленные хвосты медных фабрик компаний УГМК, Полиметалл (РФ), Казахмыс (Казахстан), Алмалык (Узбекистан) и других предприятий.

В институте «Иргиредмет», наряду с традиционными способами кучного бактериального выщелачивания медных, никелевых и цинковых руд, разрабатываются технологии извлечения ценных компонентов из сложного полиметаллического техногенного сырья.

В 2010-2012 гг. проведены исследования извлечения меди, цинка и золота из хвостов флотации обогатительной фабрики, расположенной на Южном Урале. Материал хвостов представлен главным образом пиритом (50%) и кварцем (30%). Содержание меди (халькопирит) – 1%, цинка (сфалерит) – 0,7%. Золото (1,5 г/т) ассоциировано с пиритом. Извлечение золота цианированием составляет около 30%.

Технологическая схема включает два этапа. На первом этапе происходит бактериальное выщелачивание меди и цинка в раствор и освобождение золота из кристаллической решетки пирита. На втором этапе золото выщелачивается раствором цианида.

При кучном выщелачивании цветных металлов предусматривается окомкование материала с внесением извести (5-10%). При кучном выщелачивании золота предусматривается нейтрализация материала известью и окомкование с цементом. При проведении кучного бактериального выщелачивания хвостов за 184 суток извлечения меди и цинка в раствор составило около 70%. Извлечение золота в цианистый раствор из продукта чанового выщелачивания составило 70% и из продукта кучного выщелачивания 65%.

Извлечение цветных металлов из растворов предложено осуществлять химическим путем или жидкостной экстракцией.

В 2013-2014 гг. проведены исследования извлечения никеля и меди из продуктов магнитной сепарации отвалов обогатительной фабрики, расположенной в Мурманской области.

Материал продукта предоставлен главным образом, кварцем 30%, амфиболом 30%, магнетитом 10% и пирротином 25%. Содержание никеля (пентландит) в продукте около 2% и меди (халькопирит) около 1%.

При кучном выщелачивании цветных металлов предусматривается дробление материала. При проведении кучного бактериального выщелачивания хвостов за 300 суток извлечение никеля и меди в раствор составило 75 и 50%.

Извлечение цветных металлов из растворов предложено осуществлять химическим путем в коллективный концентрат [11].

Переработка сырья техногенных месторождений является эффективным способом укрепления минерально-сырьевой базы и повышения эффективности ее эксплуатации, снижения ресурсоемкости продукции и оздоровления окружающей среды.

В Институте проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН в течении ряда лет проводится изучение данных объектов, направленное на обоснование методов снижения их экологической опасности и доизвлечения ценных компонентов.

В сотрудничестве с Институтом проблем комплексного освоения недр РАН проведены предварительные исследования флотационного извлечения никеля, меди и кобальта из хвостов текущего производства комбината «Печенганикель» ОАО «Кольская ГМК».

В связи с низкими содержаниями цветных металлов в мелких классах хвостов, выбрана схема с обесшламливанием хвостов на гидроциклоне по классу 20 мкм, доизмельчение песков гидроциклона до 90% -71 мкм с последующей флотацией.

Проведенные в Институте минералогии УрО РАН минералогические исследования концентрата и хвостов флотации показало, что для более полного извлечения рудных минералов в концентрат необходимо совершенствование схем флотации, более тонкое измельчение и применение селективной флокуляции сульфидов.

Вместе с тем, полученные концентраты пригодны для последующей гидрометаллургической переработки.

Одним из перспективных объектов является техногенное месторождение «Отвалы Аллареченского месторождения», представляющее собой отходы добычи коренного месторождения сульфидных медно-никелевых руд. Руды отвала представлены двумя морфологическими типами: массивными (сплошными) и вкрапленными.

Основными рудными минералами обоих типов являются: пирротин, пентландит и реже халькопирит, которые находятся в тесной парагенетической связи с магнетитом.

По результатам проведенных исследований разработана технологическая схема первичной переработки породной массы отвала.

С учетом малой эффективности магнитной сепарации при обогащении класса -3 мм проведены предварительные исследования, показавшие, что руды отвала являются благоприятными к биологическому выщелачиванию.

В настоящее время у финской компании «Talvivaara Mining Company Plc» накоплен положительный опыт работы никелевого рудника на месторождении полиметаллических руд Талвиваара, также расположенного в субарктической зоне, с использованием геотехнологии кучного бактериального выщелачивания металлов [12].

1.3 Обзор существующих технологий переработки отвальных хвостов в Казахстане

На обширной территории Казахстана разведано и разрабатывается большое количество различных видов полезных ископаемых, имеются предприятия горнодобывающей и перерабатывающей промышленности черных, редких, цветных и благородных металлов.

Из недр его ежегодно добывается около 1,5 млрд. т твердых полезных ископаемых. В конечную продукцию превращается не более 10% извлекаемой из недр горной массы. В черной металлургии этот показатель достигает 50%, в цветной – опускается до 1-2%. В Казахстане ежегодно образуется порядка 700

млн. тонн промышленных отходов, в том числе около 250 млн. тонн – токсичных [13]. Это значит, что основные объемы извлеченной из недр горной массы складируются в отвалах, занимающих значительные территории.

Потребности в рудном сырье непрерывно возрастают, что ведет к ускоренной отработке разведанных месторождений, особенно богатых, и к вводу в эксплуатацию месторождений с пониженным содержанием полезных компонентов.

Вследствие этого увеличивается количество добываемой горной массы и в перспективе объемы ее будут возрастать. Уже сейчас в мире накоплено свыше 300 млрд. т отходов горнопромышленного производства.

Минерально-сырьевая база Республики Казахстан характеризуется сложностью, многокомпонентностью состава, поэтому проблема комплексного использования сырья весьма актуальна.

В сульфидных медных и полиметаллических рудах помимо основных ценных элементов – меди, свинца, цинка, железа, алюминия – всегда присутствуют металлу-спутники: золото, серебро, кадмий, мышьяк, сурьма, висмут, олово ртуть, никель, кобальт, молибден и такие рассеянные элементы, как селен, теллур, галлий, индий, таллий, рений.

Несмотря на совершенствование многостадиальных схем флотации потери цветных и благородных металлов неуклонно возрастают при одновременном увеличении стоимостной доли обогащения в общей технологии производства металлов.

Как показывает практика работы предприятий, наибольшие потери меди, цинка, свинца и благородных металлов при переработке медно-цинковых руд приходятся на пиритный концентрат и отвальные хвосты: 8-10% - медь, 20-25% цинк, 40-50% - золото, 30-40% - серебро.

В последнее время отмечается значительное повышение интереса к извлечению благородных металлов из техногенных источников – хвостов обогатительных фабрик, горных отвалов. Это связано, прежде всего, с появлением центробежных сепараторов, предназначенных для извлечения тонких частиц благородных металлов.

Разработана технология переработки хвостов свинцово-цинковой руды месторождения Шалкия с извлечением из них редкоземельных элементов. Получен концентрат с содержанием 14,9% редкоземельных металлов (в пересчете на оксиды) при извлечении 75%.

В стране накоплено порядка 31,6 млрд. тонн промышленных отходов. Это, в основном, техногенно-минеральные образования (ТМО), включая вскрышную породу и золошлаки (70% от общего объема), отходы обрабатывающей промышленности (10% от общего объема) и пр. деятельности (20%) (таблица 1).

Доля переработанных и утилизированных промышленных отходов за 3 квартал 2020 года – 29,7%.

Оставшийся объем образуемых (около 680 млн. тонн) отходов ежегодно размещается на хвостохранилищах и полигонах.

Таблица 1 – Показатели промышленных отходов Республики Казахстан

№	Наименование области, города	Образовано	Утилизировано, из них:			
		Промышленные отходы, тыс. тонн	Промышленные отходы			
			Всего	Использовано, тыс. тонн	Переработано, тыс. тонн	%
1	Акмолинская	21 353 000	3 598 000	3 598 000	-*	16,85
2	Актюбинская	26 852 760	921 000	3 000	918 000	3,43
3	Алматинская	197 002	0		-*	0,00
4	Атырауская	179 445	95 735		95 735	53,35
5	ВКО	27 446 565	19 933 824	19 916 100	17 724	72,63
6	Жамбылская	8 802 655	599 937	247 363	352 574	6,82
7	ЗКО	60 590	23 500	7 950	15 550	38,79
8	Карагандинская	110 707 750	46 551 000	46 550 125	875	42,05
9	Костанайская		0		-*	0
10	Кызылординская	62 000	15 200	15 200	-*	24,52
11	Мангистауская	300 000	124 986	24 999	99 987	41,66
12	Павлодарская	104 000 145	18 876 877	18 445 949	430 928	18,15
13	СКО	636 200	132 000	78 200	53 800	20,75
14	Туркестанская	5 009 685	3 512	3 400	112	0,07
15	г. Алматы	0	0	0	0	0
16	г. Нур-Султан	419	0	419	-*	100
17	г. Шымкент	680	80	80	-*	11,76
	Всего	305 608 896	90 875 651	88 890 785	1 985 285	29,7

*На момент формирования данного отчета информация по переработке отходов Акмолинской, Алматинской, Кызылординской областями, а также г. Нур-Султан и г. Шымкент не предоставлена.

Основная доля промышленных отходов приходится на горнорудные предприятия. Они образуют постоянно растущие отвалы и хранилища по всей территории страны. По данным МИИР на сегодня в Государственном кадастре ТМО зарегистрировано 1,5 тыс. объектов.

Принятые меры: АО «Алюминий Казахстана» разместил в 2018 году 13,3 млн. тонн вскрышных пород (37% от общего объема образуемых) в отработанное пространство карьеров; АО «НК «КазАвтоЖол» использует золошлаковые отходы в дорожном строительстве в качестве заменителя природных каменных материалов.

В стране с советских времен накоплен колоссальный объем CO_3-содержащих отходов: 40,3 тыс. штук ПХД-содержащие масла трансформаторы и конденсаторы,82,6 тонн и 4100 литров устаревших запрещенных, непригодных к использованию пестицидов, 3,7 тыс. тонн захороненных пестицидов, 13,5 тыс. штук тары от пестицидов [14].

Следует отметить, что в последние годы в связи увеличением глубины добычи и ухудшением качества руд отмечается тенденция увеличения удельного выхода промышленных отходов на единицу выпускаемой продукции

на всех этапах производства: добычи, обогащения и металлургического передела минерального сырья. Для производства 1 т товарной руды в 1955 г. нужно было добыть из недр 1,2 т сырой руды, в 1975 г. уже требовалось извлечь из недр 1,9 т, в 1980 г. – 2 т. Каждая тонна товарного концентрата влечет получение не менее 4-5 тонн хвостов обогащения.

Основная масса отходов горнорудного производства возникает при вскрышных и горнопроходческих работах. При этом более всего отходов дает разборка месторождений черных (*Fe, Mn, Cr*) и цветных металлов (*Cu, Zn, Pb, Al* и др.). При обогащении руд в концентраты извлекается 75-85% основных металлов, учтенных в поставляемых рудах, остальная часть складируется в отвалах. При металлургическом переделе извлечение основных металлов в черновую продукцию составляет 80-95%, остальное также уходит в отвалы. Руды большинства месторождений комплексные и, наряду с 1-3 основными компонентами, определяющими их промышленную ценность, содержат примеси благородных (*Au, Ag, Pt* и др.), рассеяных и редких металлов (*Bi, Se, Te, Re, Sn, Cd, Ge, In, Ga, Tl, Co, Ni, V* и др.), которые часто в основной своей массе уходят в отвалы наряду с пустыми породами, некондиционными рудами и хвостами обогащения.

В результате всех этих потерь в отходах горнодобывающих и перерабатывающих предприятий количества ценных компонентов соизмеримы с запасами природных месторождений. Они представляют собой вторичные минеральные образования, пригодные для доизвлечения из них цветных, черных и благородных металлов, редких и рассеянных элементов, серы, барита и др. Пустые породы отвалов могут быть использованы в стекольной и керамической промышленности, в производстве строительных материалов (кирпич, шлакоблоки, цемент, известь), в качестве удобрений, для закладки выработанных пространств и провалов, в качестве дорожных покрытий.

Размещение отходов горнорудного производства на поверхности ведет к отчуждению значительных площадей сельскохозяйственных, лесных и других земельных угодий. С хвостами обогатительных фабрик в хвостохранилища попадают флотореагенты, загряжняющие не только открытые водоемы, но и подземные воды прилегающих площадей. С осушенных частей хвостохранилищ ветрами поднимаются тучи тончайшей пыли, окутывающей окрестные жилые массивы. Все это создает массу экологических проблем.

Вся совокупность отходов, не использованных и вновь образующихся в процессе добычи и переработки минерального сырья, согласно закону «О недрах и недроиспользовании» именуется *техногенными минеральными образованиями* (ТМО). Предполагается, что они заскладированы в конкретные, пространственно обособленные хранилища, поддающиеся объемной геометризации, изучению и геолого-экономической оценке. Накопители ТМО, для которых количественные, качественные, технологические и технико-экономические критерии обеспечивают возможность и целесообразность их промышленного использования, именуются *техногенными месторождениями*

полезных ископаемых. Подразделение запасов техногенных минеральных образований ведется по тем же принципам, что и природных месторождений.

В Казахстане первые работы в этом направлении начались в 1984 г., когда был разработан промышленный кадастр по отходам, добыче и переработке техногенных минеральных образований цветной металлургии. Систематический учет отходов горнометаллургического производства начался в 1993 г. по инициативе Министерства промышленности РК.

Техногенные образования различаются по плотности, крупности кусков, крепости, минерально-петрографическому составу и содержанию полезных компонентов.

Отходы вскрышных и горнопроходческих работ представляют собой скальные и полускальные горные породы различной степени крупности; отходы обогащения – сильно измельченную руду, которая отличается от исходной более низким содержанием основных компонентов и элементов-примесей; отходы металлургического производства – шлаки доменного, мартеновского, конвертерного, ферросплавного и другого производства.

Учитывая, что природные рудные скопления любых металлов не воспроизводятся, остро встает проблема разумного и экономичного использования накопленных отходов горнодобывающей промышленности и металлургического передела рудного сырья.

При изменении цен на сырье и внедрении новых технологий они будут представлять все больший практический интерес для освоения. В США, например, уже сейчас значительную долю в экономике занимает производство цветных металлов из вторичных ресурсов, в том числе путем повторной переработки старых отвалов горных предприятий, богатых лежалых хвостов обогатительных фабрик, шлаков металлургических заводов.

Месторождение Карагайлы расположено в поселке Карагайлы Каркаралинского района, на восточном продолжении Успенской тектонической зоны, локализовано в пачке кремнисто-глинистых пород фамена, прорванных интрузиями различного возраста и состава.

Формировались руды в два этапа. Первый связан с вулканической деятельностью – возникли галенит-сфалерит-баритовые руды и джеспилитовые образования.

Второй этап проявился при внедрении интрузий – метаморфизм руд и образование полиметаллического оруденения. Выделено пять основных минеральных ассоциаций. Для руд характерен большой и разнообразный набор минералов и элементов-примесей (таблица 2).

Месторождение отрабатывалось открытым способом АО «Карагайлинский ГОК». В составе комбината действовала два карьера и две обогатительные фабрики. Кроме руд Карагайлов, здесь перерабатывались руды Жайрема и Бестюбе.

Таблица 2 – Содержание элементов-примесей (г/т) в рудах и минералах месторождения Карагайлы (по М.К. Януловой, 1973; Ю.С. Парилову, 1975, 1978)

Руды и минералы	***Ag***	***Cd***	***Ge***	***Ga***	***Tl***	***In***	***Sb***	***As***	***Bi***	***Se***	***Te***	***Co***
Руда	7-292	30-400	н.о.-40	н.о.-20	н.о.	н.о.	н.о.-100	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	
Галенит	493-7711	10-500	н.о.	н.о.-20	н.о.-100	н.о.-10	до 3000	н.о.	н.о.-1%	н.о.-1400	<10 1000	н.о.-300
Сфалерит	52-176	1700->1%	0,3-50	н.о.-100		50-300	н.о.-500	н.о.	н.о.-500	сл.-40		150-1%
Халькопирит	135-281	н.о.	н.о.-80			н.о.-10	н.о.-500	н.о.->1%	н.о.-100	н.о.	н.о.	5-200
Борнит	400-1000	н.о.-30							300-3300			50-1100
Пирит	73-109	н.о.	0.7-110			н.о.-70		30-140	50-3000	н.о.	н.о.	н.о.-1000
Пирротин	88-119		н.о.-1,9	100								
Магнетит	1,5-4,8	н.о.-400	1,8-60	н.о.-10			н.о.-40		н.о.-100			

Техногенные минеральные образования представлены отвалами пород вскрыши при отработке месторождения двумя карьерами, отвалами окисленных (труднообогатимых) барит-полиметаллических и забалансовых руд (таблица 3).

Таблица 3 – Среднее содержания основных и попутных компонентов в техногенных минеральных образованиях Карагайлинского ГОКа (химический и спектральный анализы)

Элементы	**Отвал забалансовых руд, 65 проб**	**Отвал окисленных проб, 30 проб**	**Хвосты баритовой флотации, 7 проб**
1	2	3	4
%			
Pb	0,53	1,08	0,24
Zn	0,53	1,04	0,39
$BaSO_4$	20,19	21,32	33,86
$S_{общ.}$			3,29
г/т			
Sc	12	15	11
P	631	1017	1029
Sb	4,2	13	н.о.-15
Mn	2255	1576	1743
Ti	2826	3200	2357
Zr	79	197	141
As	н.о.-100	н.о.-100	н.о.-150
Ga	11	13	10

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
Gr	34	39	34
Ni	25	23	18
Ge	2,2	2	2,8
Bi	4,1	3	н.о.
Be	1,3	1,4	1,3
Nb	7,4	9,1	8
Mo	11	15	11
Sn	1,9	2,1	2,2
V	41	69	50
Li	20	23	22
Cd	19	31	19
Cu	791	220	0,04 % (хим.)
Ag	6,4	9,8	4,6
Co	30	25	23
Sr	1741	1493	2929
Та	н.о.	н.о.-5	н.о.

Хвосты обогащения представлены отвальным хвостами, образованными при обогащении свинцово-цинковых и баритовых руд месторождений Карагайлы, Жайрем и Бестюбе. Имеются три хвостохранилища: «новое» (баритовой и цинковой флотации) и «старое» (обогатительной фабрики №1).

В 1995 г. объем переработки на двух фабриках составил 200,5 тыс. т руды, в т.ч. из месторождения Карагайлы руд участка Главный – 51,14 тыс. т, участка Дальний – 10 тыс. т; баритовых руд месторождения Жайрем – 1,6 тыс. т. Конечной продукцией являются свинцово-цинковый, медный и баритовый концентраты. В той или иной мере во вторичную переработку вовлекаются забалансовые и труднообогатимые руды, лежалые хвосты обогатительных фабрик.

По состоянию на 01.01.1997 г. в двух отвалах заскладировано 530,5 тыс. т бедных руд на площади 1,2 га. После осреднения они вовлекаются в переработку совместно с добываемой рудой. Всего от начала эксплуатации месторождения до 1993 г. в переработку вовлечено 1068,7 тыс. т бедных руд. В 1994 г. они не использовались, в 1995 г. из отвалов балансовых руд использовано 11,5 тыс. т.

Отвал труднообогатимых (окисленных) барит-полиметаллических руд законсервирован в связи с отсутствием технологии переработки. Ранее окисленные руды Карагайлинского месторождения поставлялись Текелийскому свинцово-цинковому комбинату. Объем потребления составил 76 тыс. т (17% от накопленного объема сырья). *Отвальные хвосты* обогатительных фабрик образованы при обогащении свинцово-цинково-баритовых и медных руд месторождения Карагайлы, баритовых руд месторождений Жайрем и Бестюбе. Всего на хвостохранилищах заскладировано 18430,5 тыс. т сырья. В период с 1986 по 1988 г. отвальные хвосты вовлекались во вторичную переработку с

получением баритового концентрата методом флотации, которые направлялись предприятиям нефтяной и газовой промышленности. Всего за этот период было использовано 153,3 тыс. т лежалых хвостов. В 1994 г. переработка лежалых хвостов с целью извлечения барита возобновлена, в 1995 г. переработано 17,3 тыс. т хвостов. Потребителем продукции являлись «Узбекнефтегазкомплекс».

Виды и объемы продукции, в прошлом выпускаемых Карагайлинским ГОКом: свинцовый концентрат – 15,5 тыс. т; цинковый концентрат – 14,0 тыс. т, баритовый концентрат ($BaSO_4$) – 300,0 тыс. т, медный концентрат – 600 т.

Всего при отработке Карагайлинского барит-полиметаллического месторождения образовано отвалов пустых пород – 246674 тыс. т, забалансовых руд – 461 тыс. т, труднообогатимых руд – 374 тыс. т, отвальных хвостов – 16,6 млн.т. *Скальные и полускальные породы* вскрыши по состоянию на 01.01.1995 г. занимают площади 146,3 га. Вторичное использование ориентировано на производство щебня.

По данным Алматинского института народного хозяйства (1978 г.), ЦНИЛ ЦПКТБ МинавтодораКазССР (1978 г.), Гипроцветмета (г. Москва, 1990 г.), скальные породы вскрыши после дробления и рассева могут быть использованы как крупный заполнитель в обычном бетоне, в дорожном бетоне нижнего слоя двухслойных покрытий, в бетонах, укладываемых в освоение усовершенствованных дорожных покрытий, в виде наполнителя при производстве горячих, теплых и холодных асфальтных покрытий.

Отвалы забалансовых барит-свинцов-цинковых руд образованы за период 1952-1997 гг., транспортировались автомобилями на расстояние 4 км. Технология складирования – бульдозерные отвалы, накопление послойно под углом 34°. Площадь отвала 5 га, высота 32 м.

Переработка осуществляется флотацией, извлечение свинца – 50%, цинка – 40%, барита – 50%. Свинцовый и цинковый концентраты идут на металлургические заводы, баритовый концентрат – для химической, лакокрасочной промышленности, на производство утяжелителя буровых растворов для нефтяной и газовой промышленности.

Годовые объемы потребления этого типа руд Карагайлинским ГОКом: 1986 г. – 86,1 тыс. т; 1987 г. – 132,6 тыс. т; 1988 г – 230,8 тыс. т; 1989 г. – 291,1 тыс. т; 1991 г. – 293,1 тыс. т; 1992 г. – 35 тыс. т (таблица 4).

Таблица 4 – Ценные компоненты в отвалах забалансовых барит-свинцово-цинковых руд

	Объемы, тыс. т	**Полезные компоненты, тыс. т**		
		Pb	***Zn***	***$BaSO_4$***
Заскладировано с начала эксплуатации	1529,7	7404	9903	251514
Использовано с начала эксплуатации	1068,7	5328	6077	183364
Остаток на 01.01.93 г.	461	2074	3826	69150

Отвалы труднообогатимых свинцово-цинково-баритовых руд образованы при отработке Большой линзы Главного участка (таблица 5). Время складирования неизвестно. Данных о среднегодовом выходе нет. Учет по годам не велся. В 1977 г. Заскладировано 374 тыс. т. Транспортировка автомобилями.

Таблица 5 – Баланс цветных компонентов в отвалах труднообогатимых свинцово-цинково-баритовых руд

	Объемы, тыс. т	**Полезные компоненты, тыс. т**		
		Pb	***Zn***	***$BaSO_4$***
Заскладировано с начала эксплуатации	451	4630	4050	102830
Использовано с начала эксплуатации	76	816	713	18160
Остаток на 01.01.93 г.	374	3814	3337	84730

Отвальные хвосты Карагайлинских обогатительных фабрик накопились в результате флотации в 1957-1997 гг. свинцово-цинково-баритовых и медных руд Карагайлинского месторождения; в 1991-1993 гг. – барит-полиметаллических и баритовых руд Жайрема и баритовых руд Бестюбе. Среднегодовой выход по обогатительной фабрике № 1 за период 1959-1993 гг. составил 76 тыс. т; по обогатительной фабрике № 2 за период 1978-1992 гг. – 941 тыс. т, колеблясь от 300 до 1290 тыс. т. Накоплено всего 16634,1 тыс. т отвальных хвостов. Транспортировка их производилась по самотечному пульповоду на расстояние 1,5 км от обогатительной фабрики № 2. Технология складирования – намыв дамбы по периметру искусственного бассейна хвостохранилища. Занимаемая площадь 219 га, глубина 7,5 м, плотность 3,2 т/м^3. Химический состав силикатной части, %: SiO_2 – 64, Al_2O_3 – 8,17, CaO – 2,96, MgO – 274, MnO – сл. Средние содержания полезных компонентов получены методом расчета по товарному балансу для отвальных хвостов обогатительной № 1, %: *Cu* – 0,03, *Pb* – 0,37, *Zn* – 0,81, $BaSO_4$ – 22,97, *Ag* – 0,67 г/т; для отвальных хвостов обогатительной фабрики № 2: *Cu* – 0,01, *Pb* – 0,37, *Zn* – 0,29, $BaSO_4$ – 25,2, *Ag* – 4,9г/т (таблица 6).

Таблица 6 – Баланс цветных компонентов в отвальных хвостах обогатительных фабрик Карагайлинского ГОКа

	Объемы, тыс. т	**Полезные компоненты, т**		
		Pb	***Zn***	***$BaSO_4$***
Заскладировано с начала эксплуатации	16788,9	50258	88869	4206079
Использовано с начала эксплуатации	154,3	522	1045	71625
Остаток на 01.01.93 г.	16634,6	49736	87824	4134454

В связи со спадом производства паспортизированные объемы многих отходов АО Карагайлинский ГОК остались без изменений на 01.01.1996 г.: 1) отвал «Дальний» скальных пород вскрыши; 2) отвал окисленных барит-свинцово-цинковых руд участка Главного; 3) отвал «Восточный» скальных и рыхлых пород вскрыши. По остальным объектам произошли следующие изменения на 01.01.1996 г.: 1) отвал «Северный» скальных и рыхлых пород вскрыши: годовой выход за 1995 г. составил 114,5 тыс. $м^3$; объем – 71842 тыс. $м^3$; масса – 193975,5 тыс. т; затраты годовые – 32767 тыс. тенге; 2) отвал бедных барит-свинцово-цинковых руд: годовой выход за 1995 г. составил 11,5 тыс. т; объем – 180 тыс. $м^3$, масса – 530,5 тыс. т, среднее содержание барита – 6,62 %, количества свинца – 358 т, цинка – 4347 т, барита – 35115 т.

По недействующему хвостохранилищу обогатительной фабрики №1 на 01.01.1996 г. имеются следующие данные: площадь – 0,275 га, начало эксплуатации – апрель 1957 г., окончание эксплуатации – январь 1975 г., запасы на 01.01.1996 г. – 1282,2 тыс. т; содержания рудных компонентов, %: Pb – 0,47; $BaSO_4$ – 34,65. По действующему хвостохранилищу на 01.01.1996 г. внесены изменения: годовой выход за 1995 г. – 159,553 тыс. т; объем – 51445,0 тыс. $м^3$. Содержания основных компонентов, %: Pb – 0,3; Zn – 0,52; Cu – 0,03; Ag – 4,35г/т; $BaSO_4$ – 24,7.

Общая характеристика хвостов Карагайлинских обогатительных фабрик: выход хвостов от руды 75,6%; содержания, %: Pb – 0,13; Zn – 0,31; $BaSO_4$ – 23,5; Fe – 1,9; SiO_2 – 67,8; Cu– 0,05; Au–до 0,6 г/т; влажность продукта при отгрузке 8-12%; массовая доля класса крупности: +0,074 мм – 12%, 0,044 мм – 72%, -0,044 мм – 16%; плотность 3 г/$см^3$. Хвосты частично использованы для извлечения полезных компонентов, для добавления при производстве бетонов, керамики, силикатного кирпича, цемента [15].

Потери и неполное использование природного минерального сырья наблюдаются на всех этапах отработки месторождений и переработки руд: в отвалах пород и забалансовых руд, в хвостах обогащения и отходах металлургического передела. В ряде случаев количества рудных компонентов в техногенном минеральном сырье соизмеримы с их запасами в природных месторождениях.

В полном цикле горно-металлургического производства относительные затраты выражаются следующими цифрами: разработка месторождений – 50-70%, обогащение – 15-20%, металлургический передел – 10-35%. На техногенных месторождениях полезных ископаемых все эти затраты погашены основной продукцией, и их использование складывается из следующих звеньев: извлечение из хранилищ, которое обойдется значительно дешевле первичной добычи; обогащение, которое с одной стороны потребует больших расходов на реагенты из-за низких содержаний рудных компонентов, с другой – сильно уменьшатся затраты на дробление и измельчение (в большинстве случаев потребуется только дополнительное истирание); в металлургическом переделе доля затрат останется на прежнем уровне. Расходы на оценку запасов полезных ископаемых компонентов в хранилищах ничтожно малы по сравнению с

капиталовложениями на разведку природных месторождений. Принципиальная схема технико-экономической оценки техногенных месторождений проста: подсчет извлекаемой ценности в техногенном минеральном сырье, оценка затрат на вторичную добычу, транспортировку, растирание. Соотношение этих показателей определит рентабельность и целесообразность их освоения. При подсчетах запасов техногенных месторождений бортовые содержания полезных компонентов должны определяться содержаниями, принципиально возможными для извлечения.

1.4 Постановка задач исследований

По итогам анализа текущего состояния вопросов переработки отвальных хвостов обогатительных фабрик сформулированы следующие задачи планируемых исследований:

- ✓ исследование вещественного, гранулометрического составов и свойств отвальных хвостов обогатительной фабрики;
- ✓ термодинамический анализ взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами;
- ✓ разработка схемы фторо- сульфатоаммонийного вскрытия сырья и флотации отвальных хвостов в лабораторных условиях;
- ✓ разработка схемы выщелачивания баритового продукта;
- ✓ разработка схемы получения оксида кремния;
- ✓ исследование флотации обескремненного продукта и определение условий получения концентратов цветных металлов;
- ✓ выбор схемы и реагентов для флотации. Определение оптимальных условий флотации с привлечением метода планирования эксперимента;
- ✓ тестирование разработанной технологии в укрупненно-лабораторных испытаниях;
- ✓ составление технологического регламента.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНОГО СЫРЬЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ КАРАГАЙЛИНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

2.1 Характеристика полиметаллических руд Карагайлинского месторождения и способы их переработки

Руды Карагайлинского месторождения по генетическому типу относятся к барито-полиметаллической формации Центрального Казахстана [16-18]. Для них характерен сложный минералогический состав, тонкая вкрапленность и тесное прорастание основных сульфидов металлов между собой и с минералами вмещающих пород.

Сложность текстурно-структурных свойств Карагайлинских руд, а также минерального и вещественного состава создает значительные трудности при их переработке, что соответственно требует применения комбинированных методов обогащения в целях получения кондиционных товарных концентратов.

Минералогический состав руд Карагайлинского месторождения изучался рядом исследователей [16-24]. В результате исследований было установлено, что на месторождении насчитываются около 160 минеральных видов и их разновидностей. Из общего числа минералов преобладают водные силикаты, в меньшей степени представлены сульфиды, оксиды и карбонаты.

Текстура руд Карагайлинского месторождения чрезвычайно разнообразна – от массивной и прожилково-вкрапленной до полосчатой и пятнистой. Структура – мелкокристаллическая с неравномерной вкрапленностью, иногда доходящей до эмульсионной.

Рудоносным горизонтом Карагайлинского месторождения являются кремнисто-глинистые сланцы, представляющие собой тонкополосчатые породы, интенсивно смятые в роговики, скарны и баритовые метасоматиты.

По данным [16, 19, 20] в пределах месторождения выделяются следующие типы руд: свинцово-цинково-баритовые, свинцово-цинковые, свинцовые, цинковые и медные. Основные рудные минералы: галенит, сфалерит, халькопирит, пирит. Вмещающие породы представлены баритом, кварцито-баритом и кварцевыми порфирами.

Руды Карагайлинского месторождения можно отнести к барито-полиметаллическому типу, поскольку в них наряду с баритом присутствуют свинец, цинк, медь, железо, алюминий, кадмий, индий, галлий, селен, теллур, серебро и другие металлы. Свинец в виде геленита распространен почти по всему месторождению при содержании его в руде от 1,0 до 2,0 %. Галенит чаще всего образует мелкие ксеноморфные выделения между зернами барита и кварца. Размер выделений галенита от 0,005-0,008 до 0,7-2,0 мм (преобладают 0,02-0,2 мм). Иногда галенит ассоциирован с халькопиритом, пиритом и сфалеритом. Окисленные формы свинца в форме церуссита, англезита и плюмбоярозита находятся в виде поверхностных пленок на галените и встречаются на участках, где свинцовая минерализация близко подходит или

обнажается на поверхности. Содержание окисленных форм свинца колеблется от 2 до 11 % к общему количеству свинцовых руд [25].

Цинковое оруднение представлено в основном сфалеритом. Следует отметить, что сфалерит распространен на месторождении в такой же мере, как и галенит, и соотношение свинца и цинка в руде составляет 1:1,5. Однако характер распределения сфалерита несколько отличается. Основная масса его приходится на роговики и сланцы. В них сульфид цинка образует сплошные полосы или вкрапленность тонких зерен, распределенную в виде полос в срастании с пиритом и галенитом. Размер выделений сфалерита от 0,008-0,016 до 0,28-1,00 мм (преобладают 0,016 мм) [26]. Реже сфалерит наблюдается в виде крупных и мелких выделений в массивном барите и кварцитах.

Основные нерудные минералы месторождения кварц и барит. В подчиненных количествах встречаются такие породообразующие минералы, как серицит, эпидот, амфиболы, хлориты и гранаты. Кварц является составной частью вмещающих пород: кварцитов, роговиков, сланцев. Содержание его в руде колеблется в пределах 42-60 %. Кроме того, довольно часто наблюдается жильный кварц концентрически-зональной и друзовой текстуры. Содержание барита в руде значительно меньше, чем кварца. По форме выделения барита указывается на несколько его разновидностей:

- бесформенные агрегаты зерен, включенные, а тонкозернистый кварц;
- сплошной мелкозернистый барит, насыщенный частыми тонкими вкраплениями сульфидов;
- мелкозернистый барит в прорастании с кварцем. Эта разновидность руды содержит частую вкрапленность сфалерита;
- пластичные и призматические кристаллы барита, включенные в мелкозернистый кварц.

Содержание барита в руде в пределах 25-45 % [26]. Суммарное количество кварца и барита довольно устойчиво – в пределах 85-87 %. Остальные 13-15 % приходятся на углерод (0,9-1,4 %), железо пиритное (1,5-2,3 %), оксид кальция (2,0-2,5 %), оксид магния (0,5-0,9 %), оксид алюминия (2,0-2,7 %), свинец, цинк, медь, серебро и другие компоненты. Химический состав руд приведен в таблице 7.

Таблица 7 - Химический состав руд Карагайлинского месторождения, масс. %

Наименование элементов, соединений	Смешанно-окисленная руда	Сульфидная руда
1	2	3
Свинец	1,07	1,12-1,53
Цинк	1,86	1,00-2,80
Медь	0,009	0,010-0,015
Барит	11,28	15,00-42,60
Железо	5,60	1,40-4,80
Диоксид кремния	56,28	37,38-54,58
Оксид кальция	6,50	1,79-5,16

Продолжение таблицы 7

1	2	3
Оксид алюминия	8,08	5,25-6,27
Оксид марганца	0,43	0,45-0,80
Сера общая	2,92	5,61-7,25
Серебро	13,9 г/т	12,4-16,3 г/т
Натрий	0,51	0,20-0,29
Калий	1,61	1,13-1,45

По данным [27] в полиметаллических рудах Карагайлинского месторождения преобладают минералы сложных структур, неблагоприятных для обогащения и характеризующих сложностью границ срастания, тонкими размерами выделений, взаимным прорастанием минералов друг в друге и с пустой породой. Этим обусловлены неизбежные потери полезных компонентов при измельчении руды, а также сложности получения кондиционных мономинеральных концентратов.

Цинковый концентрат был получен из труднообогатимой полиметаллической руды Карагайлинского месторождения. Руду подвергали флотационному обогащению по схеме коллективно-селективной флотации с последующим разделением свинцового и цинкового концентратов [27, 28]. Хвосты коллективной флотации направляются на баритовую флотацию для извлечения баритового концентрата. Состав руды и продуктов обогащения по основным компонентам приведен в таблице 8.

Таблица 8 - Состав руды и продуктов обогащения Карагайлинского ГОКа по основным компонентам, масс. %

Продукт	**Свинец**	**Цинк**	**Барит**	**Диоксид кремния**
Руда	1,49	1,48	45,30	40,30
Свинцовый концентрат	46,40	7,60	2,22	6,00
Цинковый концентрат	6,10	46,00	4,20	10,50
Баритовый концентрат	0,12	0,12	86,20	8,70
Хвосты отвальные	0,21	0,51	31,50	41,80

Данные таблицы 8 показывают, что в результате флотационного обогащения руды достигается достаточная степень концентрирования товарных продуктов по основным металлам, однако содержание кремнезема в концентратах, в частности, цинковом и баритовом, остается высоким. Для уменьшения содержания диоксида кремния в концентратах на Карагайлинском ГОКе вынуждены применять переизмельчение руды, что в свою очередь существенно снижает показатели флотации. Повышенное содержание диоксида кремния в руде связано с особенностями формирования месторождения, которое образовано, в основном, за счет замещения цемента песчаника рудными минералами. Поэтому главная метаморфическая особенность этих руд

– наличие минеральных сростков с кремнеземом, разделить которые механическим путем практически трудно.

На рисунке 1 представлена схема переработки барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения.

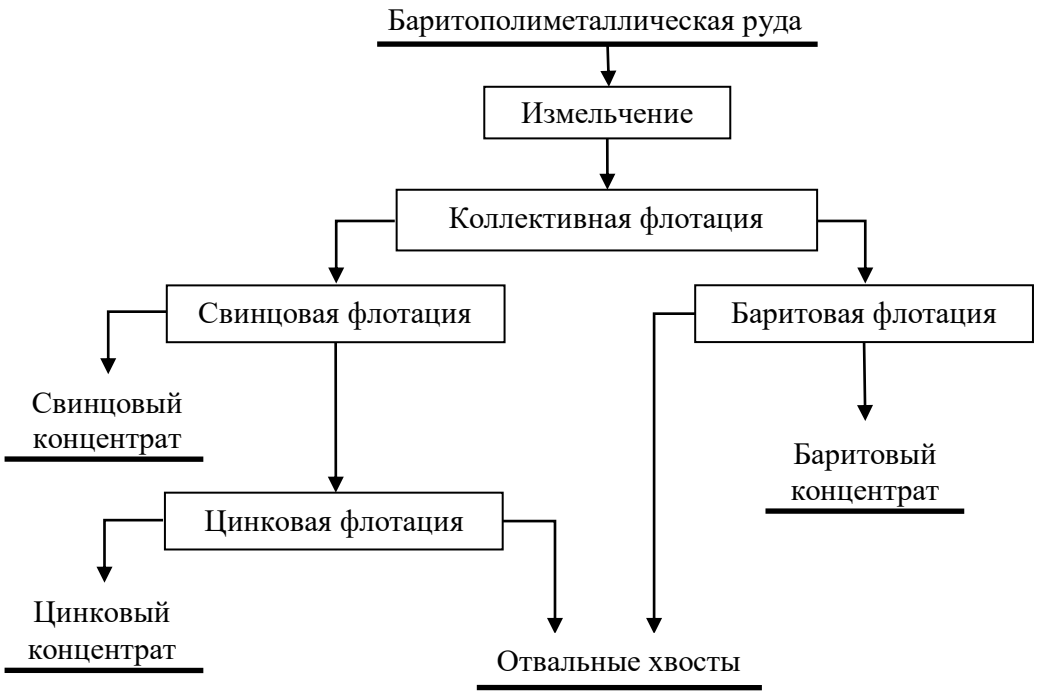


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки барито-полиметаллической руды Карагайлинского месторождения

Таким образом, анализ минералогического и вещественного составов сырья указывает на наличие следующих основных компонентов – свинца, цинка, кремния, бария, алюминия, железа и серы, которые ассоциированы в виде кварца, барита и пирита. Кроме того, в качестве примесей присутствуют такие редкие металлы, как галлий, скандий, цирконий, иттрий, титан и др. Наличие сульфидов цветных металлов и железа в баритовом сырье обуславливает возможность использования флотационного метода для их извлечения в отдельный продукт.

2.2 Опыты определения оптимальных условий автоклавного обескремнивания цинкового продукта

Основой процесса автоклавного выщелачивания высококремнистых сульфидных материалов является процесс взаимодействия диоксида кремния со щелочными растворами. Селективное растворение SiO_2 в щелочной области из цинксодержащего сырья для нас представлял интерес, поскольку в нем в большом количестве содержится оксид кремния и его удаление позволит получить цинковый концентрат высокого качества.

Впервые исследования процессов выщелачивания диоксида кремния из высококремнистого цинкового сырья проведены с использованием вероятностно-детерминированного метода планирования (ВДП) экспериментов, основанного на известной формуле М.М. Протодьяконова для обработки статистических данных [29-30] и усовершенствованного профессором В.П. Малышевым [31-33].

Применение ВДП позволяет исследовать процесс обескремнивания цинкового продукта при различных сочетаниях влияющих факторов, определить оптимальный режим процесса, изучить кинетические параметры растворения диоксида кремния из цинкового продукта щелочными растворами [34]. И хотя этот эмпирический метод не дает строгого описания кинетики процесса выщелачивания диоксида кремния из цинкового продукта, тем не менее полученная этим информация достаточна для прогнозирования химико-технологического процесса.

Для определения оптимальных условий процесса выщелачивания диоксида кремния из цинкового продукта был составлен план шестифакторного эксперимента на 5 уровнях. За независимые факторы считали: температуру (Т, К), продолжительность выщелачивания (τ, мин), исходную концентрацию щелочи (С, кг/м^3) и отношение жидкого к твердому (Ж:Т) в исходной пульпе. Пределы изменения независимых факторов представлены в таблице 9.

Таблица 9 - Факторы и уровни их варьирования при исследовании процесса обескремнивания цинкового продукта

Фактор	Уровень				
	1	2	3	4	5
(Т-273), К	100	125	150	175	200
τ, мин	15	30	60	120	240
С, кг/м^3	80	120	160	200	240
Ж	4	6	8	10	12

Для опытов использовали флотационный цинковый продукт Карагайлинского ГОКа содержащий, масс. %: *Zn* – 41,46; SiO_2 – 17,60; *S* – 19,78; *Pb* – 3,46; *Fe* – 3,36; $BaSO_4$ – 1,92; Al_2O_3 – 2,44; *CaO* – 0,77.

Опыты проводили в автоклавах из нержавеющей стали марки IXI8H9T. Пульпу определенного объема для каждого эксперимента готовили непосредственно перед опытом в самом автоклаве. Автоклавы закрепляли во вращающейся раме, помещенной в нагревательную печь, затем включали привод рамы и нагрев. Начало выщелачивания считали с момента достижения заданной температуры, которая в течение опыта поддерживалась автоматически с точностью ±275 К. После окончания эксперимента автоклавы охлаждали под струей холодной воды, вскрывали и фильтровали пульпу. Продукты подвергали химическому анализу и рассчитывали степень извлечения кремнезема в раствор. Значения степени извлечения кремнезема в раствор, выраженные в долях единицы (α) приведены в таблице 10.

Таблица 10 - План-матрица и результаты шестифакторного эксперимента по выщелачиванию диоксида кремния из кремнеземсодержащего цинкового продукта

№	Уровни факторов				Извлечение SiO_2 в раствор, д. ед.		
					фактическое	расчетное	
	(Т-273), К	τ, мин	С, кг/м^3	Ж:Т	α	$\alpha_П$	$\alpha_К$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	100	15	80	4	0,007	0,033	0,001
2	100	30	120	6	0,023	0,039	0,003
3	100	60	160	8	0,057	0,050	0,011
4	100	120	200	10	0,117	0,067	0,032
5	100	240	240	12	0,168	0,093	0,082
6	125	15	120	12	0,060	0,085	0,065
7	125	30	200	4	0,048	0,116	0,133
8	125	60	240	10	0,149	0,162	0,231
9	125	120	160	6	0,124	0,164	0,236
10	125	240	80	8	0,197	0,204	0,310
11	150	15	160	10	0,083	0,178	0,263
12	150	30	240	8	0,210	0,269	0,408
13	150	60	120	4	0,114	0,266	0,404
14	150	120	80	12	0,210	0,340	0,489
15	150	240	200	6	0,766	0,451	0,580
16	175	15	200	8	0,262	0,335	0,484
17	175	30	160	12	0,445	0,382	0,528
18	175	60	80	6	0,661	0,475	0,596
19	175	120	240	4	0,805	0,714	0,705
20	175	240	120	10	0,790	0,704	0,702
21	200	15	240	6	0,753	0,585	0,655
22	200	30	80	10	0,650	0,596	0,660
23	200	60	200	12	0,824	0,791	0,729
24	200	120	120	8	0,810	0,882	0,752
25	200	240	160	4	0,774	1,115	0,796
				Среднее	0,364	0,364	0,394

Считая за функцию исследования степень извлечения кремнезема в раствор (α, д.ед.), провели выборку экспериментального массива по факторам и нашли средние значения функции по уровням факторов в соответствии с рекомендациями, изложенными в [29-30] построили точечные графики частных зависимостей извлечения кремнезема в раствор от исследуемых факторов (рисунок 2). Уравнения частных зависимостей степени извлечения диоксида кремния в раствор и аппроксимирующие функции приведены в таблице 11.

Таблица 11 - Уравнения частных зависимостей степени извлечения кремнезема из цинкового продукта от исследуемых факторов

Уравнение	**Коэффициент корреляции (R) и его значимость по $t_R > 2$**	
	R	**Значимость**
$\alpha_1 = 33{,}91 \cdot 10^{-2} - 8{,}02 \cdot 10^{-3}(T\text{-}273) + 5{,}17 \cdot 10^{-5}(T\text{-}273)^2$	0,98	значима
$\alpha_2 = 9{,}95 \cdot 10^{-2}\tau\ 0{,}306$	0,99	значима
$\alpha_3 = 43{,}295 \cdot 10^{-2} - 1{,}56 \cdot 10^{-3}C + 6{,}32 \cdot 10^{-6}C^2$	0,69	значима
$\alpha_4 = 40{,}574 \cdot 10^{-2} - 5{,}18 \cdot 10^{-3}Ж$	0	не значима

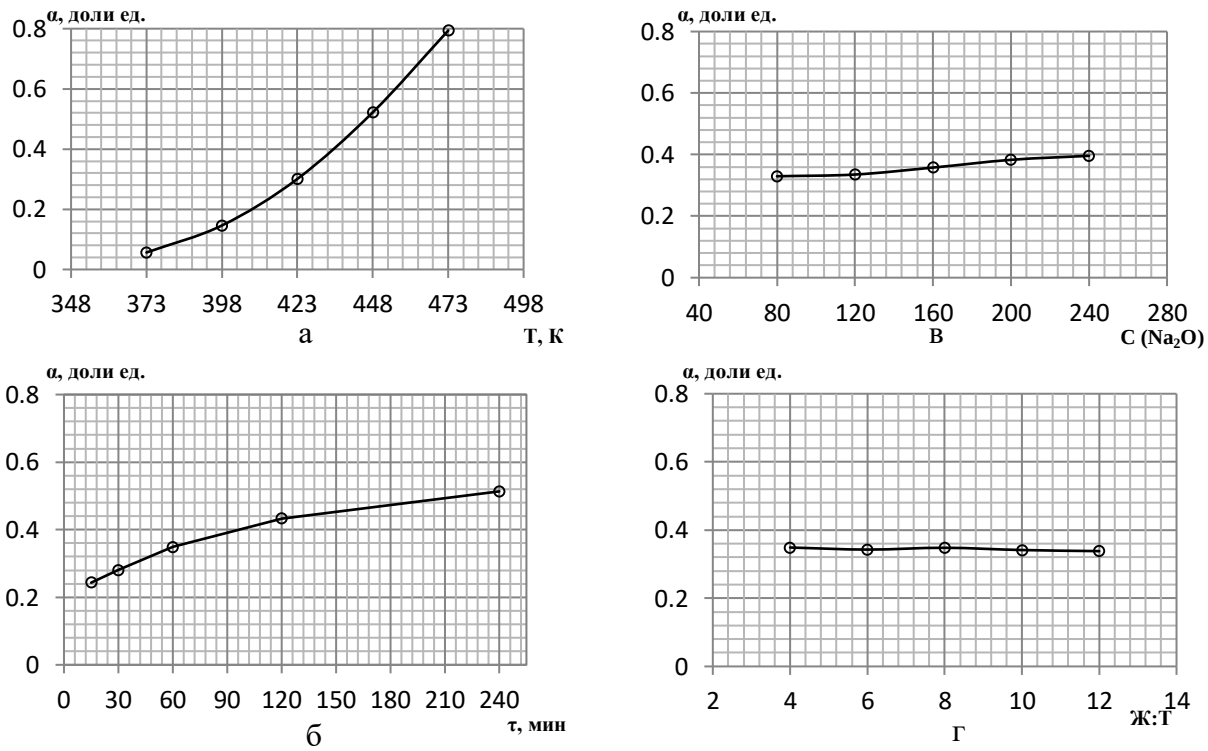


Рисунок 2 - Частные зависимости степени извлечения диоксида кремния (α) в раствор от:
а – температуры; б – продолжительности выщелачивания; в – исходной концентрации щелочи; г – отношения Ж : Т

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наибольшее влияние на степень извлечения диоксида кремния в раствор оказывают температура и продолжительность выщелачивания [35-36]. Так, степень извлечения возрастает в 6 раз при повышении температуры от 398 до 473 К (рисунок 2, а). С увеличением продолжительности выщелачивания кривая степени извлечения кремнезема в раствор (рисунок 2, б) растет во всем

исследуемом интервале, не достигая насыщения. Повышение концентрации едкого натра (рисунок 2, в) не оказывает существенного влияния на степень извлечения диоксида кремния в раствор, что связано, по-видимому, с изменением свойств самого раствора щелочи. Известно, что с увеличением концентрации едкого натра вязкость раствора увеличивается, а растворимость кислорода уменьшается [37-38]. Частная зависимость соотношения жидкого к твердому в пульпе оказалась незначимой (рисунок 2, г).

Обобщенное многофакторное уравнение для степени извлечения кремнезема в раствор, составленное на основе значимых частных зависимостей имеет вид:

$$\alpha_{\Pi} = \frac{[33{,}91\cdot10^{-2}-8{,}02\cdot10^{-3}(\mathrm{T}-273)+5{,}17\cdot10^{-5}(\mathrm{T}-273)^2]\cdot[9{,}95\cdot10^{-2}\tau^{0{,}306}]}{[43{,}295\cdot10^{-2}-1{,}56\cdot10^{-3}\mathrm{C}+6{,}32\cdot10^{-6}\mathrm{C}^2]^{-1}\cdot0{,}1325} \quad (1)$$

Расчет по уравнению 1 дает результаты (таблица 10), значимо коррелирующие с экспериментальными данными ($R = 0{,}91$, $t_R = 24{,}26 > 2$). Однако, при подстановке в уравнение (1) экспериментальных данных действующих факторов один раз функция α_{Π} превысила единицу. С учетом того, что многофакторная зависимость будет в дальнейшем использована для определения оптимальных условий и кинетических характеристик процесса выщелачивания диоксида кремния из цинкового продукта, уравнение (1) ввели в экспоненту с ограничением верхнего предела по единице

$$\alpha_{\mathrm{K}} = \exp[-0{,}2522\alpha_{\Pi}{}^{-0{,}9659}] \quad (2)$$

или в развернутом виде

$$\alpha_{\mathrm{K}} = \exp\left\{-0{,}2522\left\{\frac{[33{,}91\cdot10^{-2}-8{,}02\cdot10^{-3}(\mathrm{T}-273)+5{,}17\cdot10^{-5}(\mathrm{T}-273)^2]\cdot[9{,}95\cdot10^{-2}\tau^{0{,}306}]}{[43{,}295\cdot10^{-2}-1{,}56\cdot10^{-3}\mathrm{C}+6{,}32\cdot10^{-6}\mathrm{C}^2]^{-1}\cdot0{,}1325}\right\}^{-0{,}9659}\right\} \quad (3)$$

Коэффициенты ‘‘0,2522’’ и ‘‘0,9659’’ экспоненты определены по методу наименьших квадратов. Высокие значения $R = 0{,}90$ и $t_R = 21{,}71$ свидетельствуют об адекватности многофакторной зависимости (3) процессу обескремнивания цинкового продукта.

Расчет по уравнению (3) показал, что при температуре 443 К, продолжительности процесса 2,0 – 2,5 ч., исходной концентрации оксида натрия 120 кг/м^3 степень извлечения диоксида кремния в раствор из кремнеземсодержащего цинкового продукта составила 0,62 и 0,64 д. ед.

Поскольку в матричных экспериментах условия перемешивания пульпы в автоклавах не обеспечивали взвешенного состояния твердого в пульпе, с целью уточнения оптимальных условий выщелачивания были поставлены опыты по обескремниванию цинкового продукта, содержащего *Zn* – 41,5 и SiO_2 – 17,6% в трехлитровом автоклаве, снабженного мешалкой и электронагревом. Нагревание и охлаждение пульпы осуществляли через металлический корпус.

При температуре 443 К, продолжительности выщелачивания 2 ч., исходной концентрации гидроксида натрия 160 кг/м^3 и Ж:Т = 3:1 извлечение диоксида кремния из цинкового продукта в раствор составило 60,5%.

Таким образом показано, что полученная нами математическая модель процесса в виде обобщенного многофакторного уравнения позволяет определить оптимальные условия обескремнивания кремнеземсодержащего цинкового продукта при сочетании различных значений температуры, продолжительности процесса и исходной концентрации щелочи в растворе [39]. По данной методике были проведены дальнейшие опыты на отвальных хвостах Карагайлинской обогатительной фабрики, образованной по схеме, представленной на рисунке 1.

2.3 Минералогический состав исследуемых отвальных хвостов

В данной работе исследуемым сырьем является отходы флотационного обогащения баритополиметаллической руды Карагайлинского месторождения в виде отвальных хвостов баритовой флотации.

Как известно, при флотационном обогащении, перерабатываемая руда особо не меняет качества. Поэтому можно сказать, что исследуемое баритовое сырье по минералогическим данным идентично баритополиметаллической рудой Карагайлинского месторождения, состав которой достаточно изучен.

Для определения фазового состава основных компонентов баритового сырья был проведен рентгенофазовый анализ пробы с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0. Режим получения рентгенограммы: излучение *Cu* K_α; *Ni* – фильтр; ускоряющее напряжение в трубке 30 кВ; ток через трубку 10 мА; скорость вращения счетчика 2 град./мин.; предел измерения 1000 имп./с; постоянная времени 5 с; интервал углов 2θ от 10° до 90°; интенсивность дифракционных максимумов 100 баллов. На рисунке 3 представлена рентгенограмма порошка сырья.

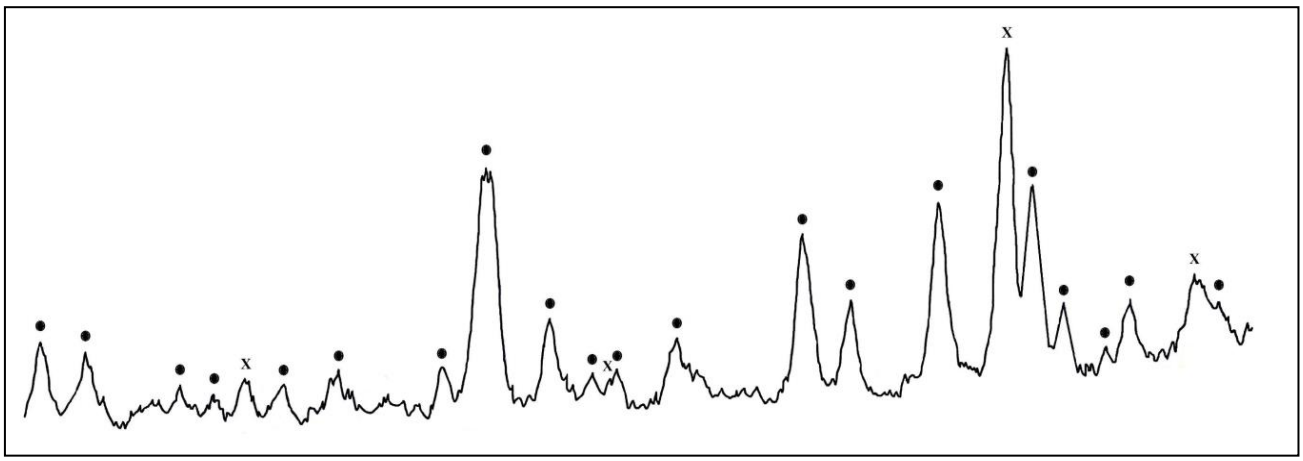
По данным рентгенофазового анализа основными минералами баритового сырья являются барит и кварц.

В целом минералогический состав баритового сырья представлен порядка 160 минеральными видами и их разновидностями. Из общего числа минералов преобладают водные силикаты, в меньшей степени представлены сульфиды, оксиды и карбонаты.

Текстура баритового сырья разнообразна – от массивной и прожилково-вкрапленной до полосчатой и пятнистой. По структуре сырье мелкокристаллическое с неравномерной вкрапленностью, местами доходящее до эмульсионного.

По минеральной агрегации баритовое сырье относится к кремнисто-известковым, кремнисто-глинистым сланцам, представляющим собой тонкополосчатые породы, интенсивно смятые в роговики, скарны и баритовые метасоматиты.

Баритовое сырье представлено преимущественно такими минералами, как кварц, барит, пирит, галенит, сфалерит.



• – барит, $BaSO_4$; x – кварц, α-SiO_2

Рисунок 3 – Рентгенограмма пробы баритового сырья

Кварц – оксид кремния, SiO_2. Минерал имеет магматическое, метаморфическое и гидротермальное происхождение. Кристаллы образуют сплошные массы различной плотности и зернистости (от крупно- до скрытокристаллических), тонковолокнистые, сферолитовые, натёчные и землистые агрегаты. В чистом виде они бесцветны, в порошке белые. Наличие примесей придает им фиолетовую, серую, желтую, коричневую, черную окраску. Блеск кристаллов стеклянный до жирного. Твердость кварца 7,0 баллов по шкале Мооса, плотность 2,60-2,65 г/см^3, показатель преломления 1,544-1,533, температура плавления 1550°С.

Кварц является одним из основных минералов баритового сырья. Его содержание в сырье может доходить до 41%. Кварц встречается в виде отдельных зерен, агрегатов и прожилков. Он является составной частью вмещающих пород – кварцитов, роговиков, сланцев.

Барит – тяжелый шпат, природный сульфат бария, $BaSO_4$. Минерал имеет гидротермальное происхождение, выпариванием из водных растворов в связи с малой растворимостью сульфата бария, равной 0,2 мг при 20°С. Кристаллы чаще пластинчатые и таблитчатые, реже призматические и игольчатые. Агрегаты барита бывают зернистые, радиально-лучистые, тонковолокнистые, встречаются почковидно-сферолитовые, почковидно-пластинчатые и плотные сплошные массы. Кристаллы барита в чистом виде бесцветны, прозрачны или белые. Наличие примесей придает им голубую, розовую, бурую, красную окраску. Блеск кристаллов стеклянный, иногда перламутровый. Твердость барита 3,0-3,5 баллов по шкале Мооса, плотность 4-4,7 г/см^3, показатель преломления 1,637-1,639, температура плавления 1580°С с разложением. В порошкообразном виде барит медленно растворяется в концентрированной серной кислоте, при добавлении воды раствор мутнеет из-за выпадения сульфата бария в осадок.

Барит является еще одним основным минералом баритового сырья с содержанием до 33%.

По форме выделения барита в сырье имеют место несколько разновидностей:

- бесформенные агрегаты зерен, включенные в тонкозернистый кварц;
- сплошной мелкозернистый барит, насыщенный частыми тонкими вкраплениями сульфидов;
- мелкозернистый барит в прорастании с кварцем, содержащий частую вкрапленность сфалерита;
- пластинчатые и призматические кристаллы барита, включенные в мелкозернистый кварц.

Пирит – серный колчедан, железный колчедан, FeS_2. Имеет в основном гидротермальное, осадочное, метасоматическое, реже магматическое происхождение. Он образует кристаллы таблитчатой и призматической формы, также сплошные зернистые массы часто листового сложения. Кристаллы пирита имеют цвет от светлого латунно-жёлтого до золотисто-жёлтого. За счёт образования поверхностной окисленной плёнки цвет может меняться до тёмно-жёлтого. Блеск кристаллов металлический. Твердость пирита 6,0-6,5 баллов по шкале Мооса, плотность 4,9-5,2 г/см^3, при температуре выше 1170°С разлагается. Нерастворим в воде.

Пирит является минералом, часто встречающимся в баритовом сырье, где его содержание может доходить до 10%. Он обычно образует отдельные изометрические зерна в кварцитах, барите, галените и сфалерите.

Галенит – сульфид свинца, PbS. Имеет гидротермальное и метасоматическое происхождение. Минерал галенит встречается в виде кубических, кубо-октаэдрических, реже пластинчатых, столбчатых и скелетных кристаллов. Они имеют оловянно-серый, свинцово-серый, розовато-свинцово-серый цвет. За счёт образования поверхностной окисленной плёнки цвет может меняться до тёмно-жёлтого. Блеск кристаллов металлический. Твердость галенита 2,0-3,0 баллов по шкале Мооса, плотность 7,2-7,6 г/см^3, температура плавления 1077°С. Не растворим в щелочах, разбавленной соляной, серной кислотах. Реагирует с азотной, концентрированной соляной, концентрированной серной кислотами.

Содержание галенита в баритовом сырье может доходить до 0,4%. Он чаще всего образует мелкие ксеноморфные выделения между зернами барита и кварца. Размер выделений галенита от 0,005-0,008 до 0,7-2,0 мм с преобладанием 0,02-0,2 мм. Иногда галенит ассоциирован с халькопиритом, пиритом и сфалеритом. Окисленные формы свинца – церуссит, англезит и плюмбоярозит, находятся в виде поверхностных пленок на галените. Они образованы, вероятно, при контакте галенита с атмосферным кислородом.

Сфалерит – цинковая обманка, природный сульфид цинка, ZnS. Имеет в основном гидротермальное происхождение. Минерал обычно встречается в виде тетраэдрических и ромбододекаэдрических кристаллов. Они имеют цвет от почти бесцветного до чёрного. Блеск кристаллов алмазный, жирный, смолистый. Твердость сфалерита 3,5-4,0 баллов по шкале Мооса, плотность 3,9-4,2 г/см^3, показатель преломления 2,368-2,371, температура плавления 1775°С.

Содержание сфалерита в баритовом сырье может доходить до 0,7%. Он имеет несколько иной характер распределения, чем галенит. Основная его масса приходится на роговики и сланцы. В них сфалерит образует сплошные полосы или вкрапленность тонких зерен, распределенную в виде полос в срастании с пиритом и галенитом. Размер выделений сфалерита от 0,008-0,016 до 0,28-1,0 мм с преобладанием 0,016 мм. Реже сфалерит наблюдается в виде крупных и мелких выделений в массивном барите и кварцитах.

2.4 Вещественный состав сырья

С целью определения вещественного состава баритового сырья были проведены исследования с применением методов химического анализа. В таблице 12 представлены результаты химического анализа баритового сырья.

Таблица 12 – Химический состав баритового сырья

Компонент	**Содержание, %**	**Компонент**	**Содержание, %**
SiO_2	40,9	CaO	0,7
$BaSO_4$	32,6	Zn	0,6
Al_2O_3	5,3	Pb	0,5
Fe	4,6	Cu	0,2
S	6,8	Na_2O	0,8
MgO	0,6	K_2O	1,1

По данным химического анализа основными компонентами баритового сырья являются бария сульфат, железо, сера и оксиды кремния, алюминия, суммарное содержание которых доходит до 98,2%.

С целью определения содержания редких металлов в баритовом сырье были проведены исследования с применением методов полуколичественного спектрального анализа с использованием атомно-эмиссионного спектрометра ICP-ES OPTIMA 7300 DV. В таблице 13 представлены результаты спектрального анализа баритового сырья.

По данным спектрального анализа баритовое сырье может представлять интерес по таким компонентам, как титан, галлий, цирконий, молибден, ванадий, литий, иттрий, скандий суммарное содержание которых доходит до 0,268%.

Таблица 13 – Редкометальный состав баритового сырья

Группа редких металлов	**Редкий металл**	**Содержание, %**
1	2	3
легкие	литий	0,0020
	бериллий	0,00006

Продолжение таблицы 13

1	2	3
тугоплавкие	титан	0,2500
	цирконий	0,0080
	ванадий	0,0025
	ниобий	0,0004
	молибден	0,0040
	вольфрам	<0,0005
рассеянные	галлий	0,0008
	таллий	<0,0005
	германий	0,0003
редкоземельные	скандий	0,0008
	иттрий	0,0015
	иттербий	0,00015

Таким образом, анализ минералогического и вещественного составов баритового сырья указывает на наличие пяти основных компонентов – кремния, бария, алюминия, железа и серы, которые ассоциированы в виде кварца, барита и пирита. Кроме того, в качестве примесей присутствуют такие редкие металлы, как галлий, скандий, цирконий, иттрий, титан и др. Наличие сульфидов цветных металлов и железа в баритовом сырье обуславливает возможность использования флотационного метода для их извлечения в отдельный продукт [40].

2.5 Гранулометрический состав сырья

Для определения гранулометрического состава исходного баритового сырья провели его ситовой анализ.

Пробы баритового сырья просеивали через пять стандартных лабораторных сит с металлической обечайкой с отверстиями разных размеров, мм: 0,1; 0,074; 0,063; 0,05; 0,04. Массу пробы для ситового анализа принимали в зависимости от крупности наибольшей частицы в пробе. В частности, при размере наибольшей частицы от 0,1, 0,3, 0,5, 1, 3, 5 до 10 мм, соответственно, минимальная масса пробы равна от 0,025, 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 2,25 до 18 кг.

Так как в баритовом сырье имеется значительное количество мелкого материала и необходима повышенная точность анализа, пробы рассеивали мокрым способом, отмывая мельчайшие частицы слабой струей воды до тех пор, пока промывочная вода не станет прозрачной.

Остаток на сите высушивали, взвешивали на технических весах с точностью до 0,01 г. По разности масс определяли количество отмытого материала. Принимая сумму масс всех классов за 100%, определяли выход каждого класса крупности делением его массы на общую массу.

Результаты анализа гранулометрического состава представлены в таблице 14, в которой отражены класс крупности частиц в мм, выход отдельных классов по массе в граммах и в %, суммарный выход по плюсу, т.е. выход суммарных остатков, и по минусу, т.е. суммарный просев в %, и суммарный выход надрешетного продукта в %.

Потери материала составили 2,4%, что указывает на удовлетворительность полученных результатов.

Таблица 14 – Гранулометрический состав исходного баритового сырья

Класс крупности, мм	**Выход класса**		**Суммарный выход надрешетного продукта, %**
	г	**%**	
+0,1	81,95	41,98	41,98
-0,1+0,074	57,75	29,59	71,57
-0,074+0,063	8,95	4,59	76,16
-0,063+0,05	8,95	4,59	80,75
-0,05+0,04	6,90	3,53	84,28
-0,04	30,7	15,72	100,0
Итого	195,2	100,0	-

На основании полученных данных можно определить средний размер частиц исследуемого баритового сырья по формуле

$$d_s = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{A_i w_i}{100}\right), \quad (4)$$

где A_i − среднее арифметическое значение размера отверстий сит, ограничивающих данный класс крупности, w_i −выход класса крупности, n − число классов крупности. Необходимые значения указанных величин приведены в таблице 15.

Подставляя данные таблицы 15 в формулу, получим средний размер частиц исходного баритового сырья, равный 0,078 мм.

Гранулометрический состав также выразили в виде дискретной (рисунок 4) и непрерывной зависимости содержания частиц от их размеров (рисунок 5).

Для определения дискретной зависимости интервал размеров всех частиц баритового сырья разделили на шесть фракций и гранулометрический состав представили в виде процентного содержания частиц каждой из фракций в виде фракционного состава. Величина фракции показывает содержание в веществе частиц в интервале размеров, ограничивающих фракцию.

Таблица 15 – Значения величин для определения среднего размера частиц баритового сырья

Класс крупности, мм	A_i, **мм**	w_i, **%**	$A_i w_i$
+0,1	0,1	41,98	0.04198
-0,1+0,074	0,087	29,59	0.02574
-0,074+0,063	0,0685	4,59	0.00314
-0,063+0,05	0,0565	4,59	0.00259
-0,05+0,04	0,045	3,53	0.00159
-0,04	0,02	15,72	0.00311
Итого	-	100,0	0.07815

Если по оси ординат откладывать относительное содержание фракций, причём разность между средними размерами частиц каждой фракции стремится к нулю, то получим дифференциальную кривую распределения. На рисунке 4 она представлена в виде гистограммы.

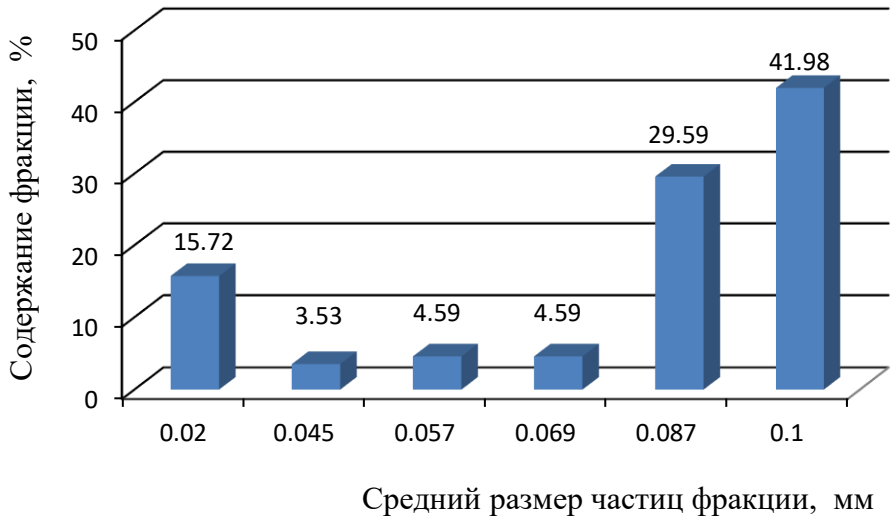


Рисунок 4 – Гистограмма гранулометрического состава исходного баритового сырья

Графическое изображение гранулометрического состава в виде непрерывной зависимости представляет собой интегральную кривую распределения, которая отражает суммарное содержание фракций крупнее определенного диаметра. При её построении по оси абсцисс отложили размеры частиц, а по оси ординат – суммарное содержание всех частиц от начала отсчёта до данной точки, получая суммарную кривую распределения (рисунок 5).

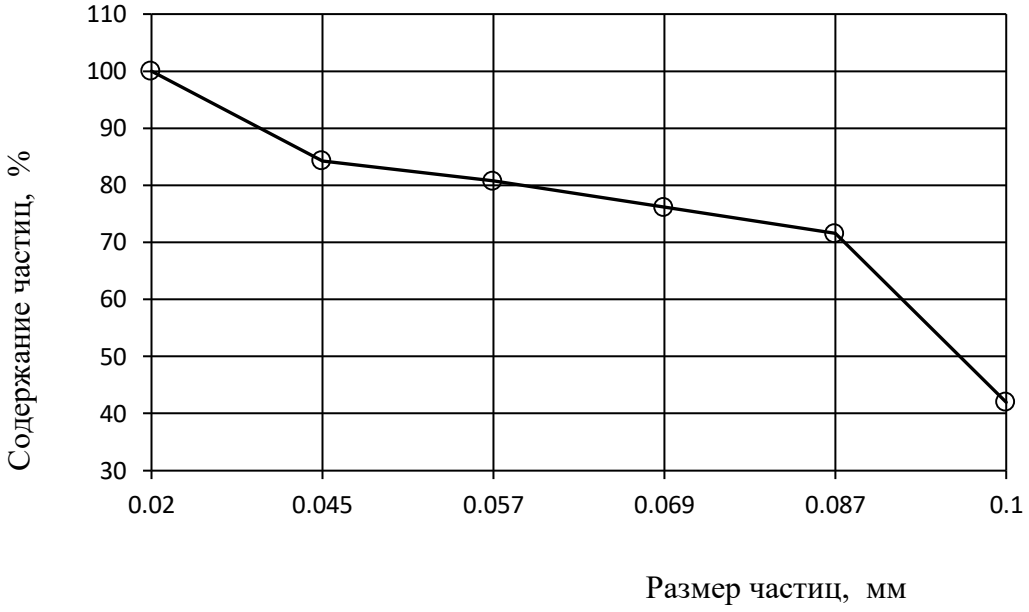


Рисунок 5 – Интегральная кривая гранулометрического состава исходного баритового сырья

Ситовой анализ показал, что в исходном баритовом сырье частицы преимущественно распределены по трем фракциям: +0,1; -0,1+0,071 и -0,04 мм. Наличие на гистограмме трех основных пиков указывает на неоднородность гранулометрического состава сырья.

2.6 Химический состав гранулометрического распределения сырья

Для определения распределения основных компонентов баритового сырья (SiO_2, $BaSO_4$, Al_2O_3, $Fe_{общ.}$, Na_2O, K_2O, Zn, Pb, MgO, CaO) по классам крупности частиц провели химический анализ фракций. Для анализа были выбраны шесть фракций, мм: +0,1; -0,1+0,071; -0,071+0,063; -0,063+0,05; -0,05+0,04; -0,04. Результаты анализа приведены в таблицах 16 и 17.

По результатам химического анализа построена графическая зависимость содержания основных компонентов от размера частиц баритового сырья. Они приведены на рисунке 6.

Приведенные на рисунке 6 зависимости выявляют закономерность в распределении компонентов по фракциям баритового сырья.

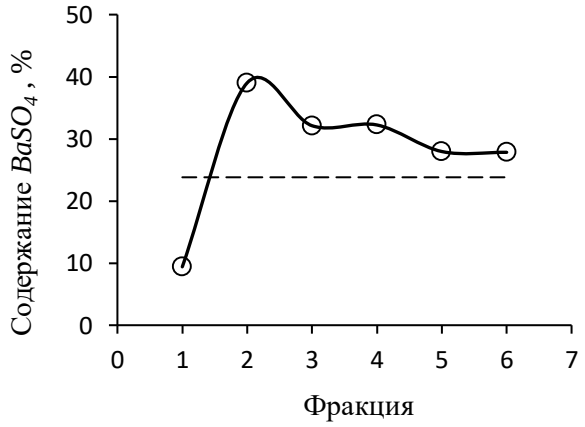
В частности, с уменьшением размера частиц сырья увеличивается содержание таких компонентов как барит, железо, цинк и свинец. Обратная зависимость у оксидов кремния, алюминия, натрия и калия. У оксидов магния и кальция нет зависимости в распределении от размера частиц сырья.

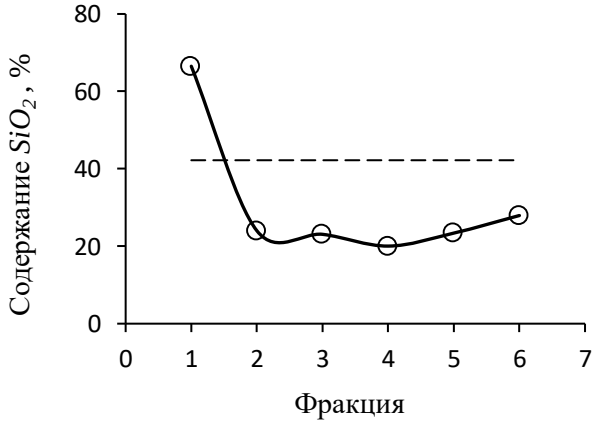
Таблица 16 – Распределение $BaSO_4$, SiO_2, Al_2O_3, MgO и CaO по фракциям баритового сырья

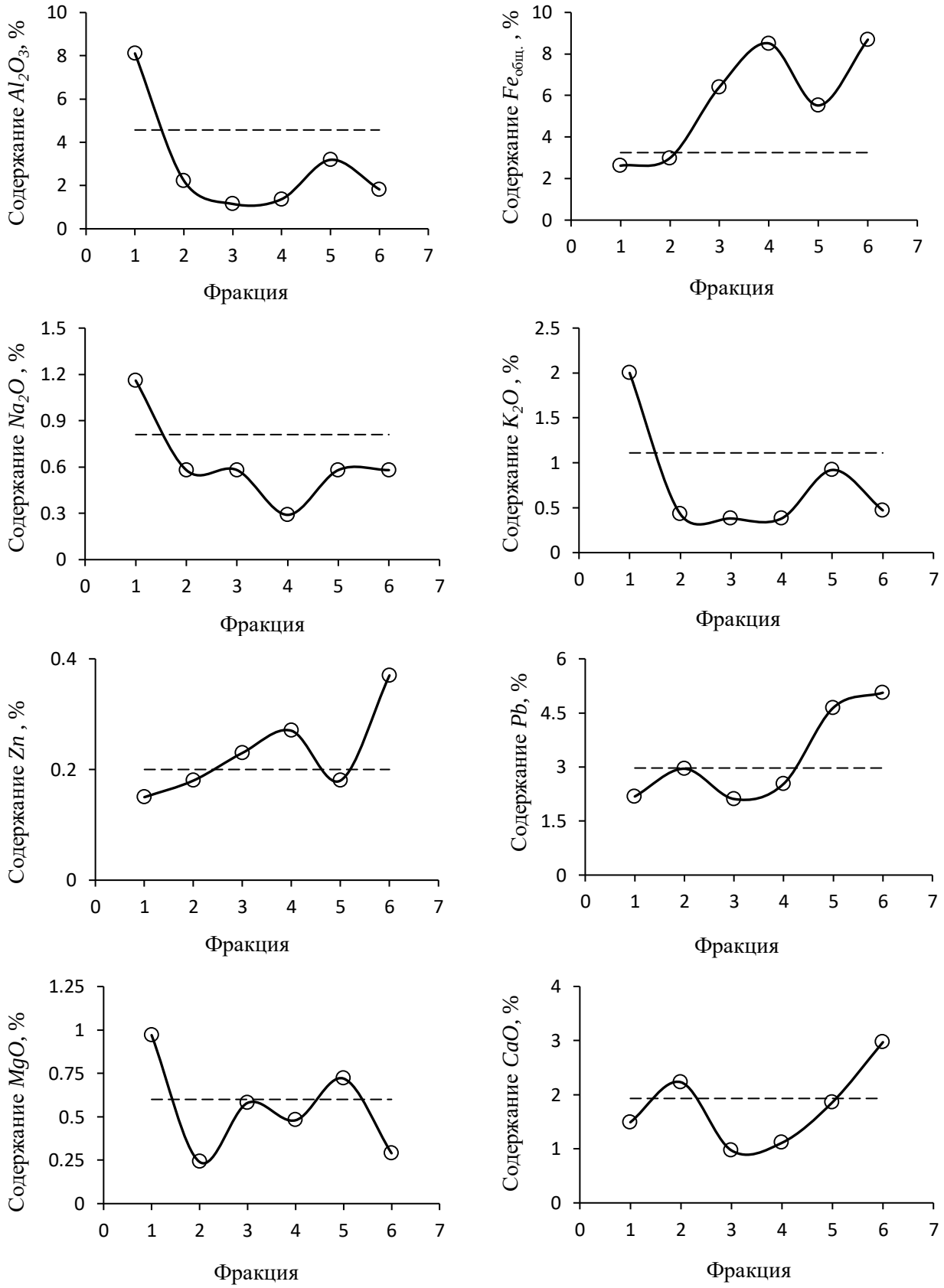
Фракция, мм	***$BaSO_4$***		***SiO_2***		***Al_2O_3***		***MgO***		***CaO***	
	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %
+0,1	9,4	16,6	66,5	66,13	8,11	74,40	0,97	66,67	1,49	32,64
-0,1+0,071	39,01	48,6	23,99	16,82	2,23	14,43	0,24	11,67	2,23	34,20
-0,071+0,063	32,11	6,12	23,08	2,51	1,15	1,1	0,58	5,0	0,97	2,59
-0,063+0,05	32,23	6,22	20,04	2,18	1,37	1,31	0,48	3,33	1,11	2,59
-0,05+0,04	27,96	4,16	23,40	1,96	3,19	2,41	0,72	5,0	1,86	3,63
-0,04	27,83	18,4	27,94	10,4	1,82	6,35	0,29	8,33	2,97	24,35

Таблица 17 – Распределение $Fe_{общ.}$, Zn, Pb, Na_2O и K_2O по фракциям баритового сырья

Фракция, мм	***$Fe_{общ.}$***		***Na_2O***		***K_2O***		***Zn***		***Pb***	
	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %	Содержание, %	Выход, %
+0,1	2,62	33,85	1,16	60,5	2,00	75,68	00,15	30,0	2,18	30,98
-0,1+0,071	2,99	27,39	0,58	21,0	0,43	11,71	0,18	25,0	2,95	29,29
-0,071+0,063	6,41	9,23	0,58	3,7	0,38	1,8	0,23	5,0	2,11	3,37
-0,063+0,05	8,51	12,0	0,29	1,23	0,38	1,8	0,27	5,0	2,53	4,04
-0,05+0,04	5,52	6,15	0,58	2,46	0,92	2,7	0,18	5,0	4,64	5,39
-0,04	8,69	11,38	0,58	11,11	0,47	6,3	0,37	30,0	5,06	26,93







1 - фракция +0,1 мм; 2 - фракция -0,1 +0,071 мм; - фракция -0,071 +0,063 мм; 4 - фракция -0,063 +0,05 мм; 5 - фракция -0,05 +0,04 мм; 6 - фракция -0,04 мм

Рисунок 6 – Распределение основных компонентов баритового сырья по фракциям

Таким образом, ситовой анализ выявил неравномерный гранулометрический состав баритового сырья. Неравномерным является так же распределение минералов по размерам. Класс +0,1 мм обогащен по оксидам кремния, алюминия, натрия, калия и магния.

2.7 Выводы по второму разделу

Анализ вещественного состава исследуемого баритового сырья выявил наличие пяти основных компонентов – оксида кремния (до 41%), сульфата бария (до 33%), серы (до 7%), оксида алюминия (до 5%), железа (до 5%). Кроме того, в качестве примесей присутствуют такие редкие металлы, как титан (2500 г/т), цирконий (80 г/т), молибден (40 г/т), ванадий (25 г/т), литий (20 г/т), иттрий (15 г/т), галлий (8 г/т), скандий (8 г/т) и др. Цинк, свинец, медь и железо представлены преимущественно в виде сульфидов. Это обуславливает возможность использования флотационного метода для их извлечения в отдельный продукт.

Анализ гранулометрического состава баритового сырья выявил неравномерное распределение частиц по классам крупности: частицы баритового сырья преимущественно распределены по фракциям +0,1, -0,1 +0,071, -0,04 мм.

Химический анализ фракций баритового сырья выявил неравномерное распределение химических компонентов по классам крупности частиц. Класс +0,1 мм обогащен по оксидам кремния, алюминия, натрия, калия и магния.

3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ СЫРЬЯ СО ВСКРЫВАЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

Баритовое сырье для вскрытия предусмотрено подвергнуть спеканию с бифторидом и сульфатом аммония. С целью установления принципиальной возможности взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами провели термодинамический анализ возможных реакций и рассчитали температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции.

3.1 Методика расчета

Температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции определяли согласно [41] в виде разности

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0\,(\text{пр.}) - \sum \Delta_f G_T^0\,(\text{исх.}), \tag{5}$$

где $\Delta_r G^0_T$ – стандартной энергии Гиббса реакции при температуре Т, $\sum\Delta_f G^0_T$(пр.) – сумма стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции при температуре Т, $\sum\Delta_f G^0_T$(исх.) – сумма стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ, участников реакции, при температуре Т.

Температурную зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединений определяли по уравнению

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_0^0 - T\Delta_f \Phi_{\mathrm{T}}^*, \tag{6}$$

где $\Delta_f H^0_0$ – стандартная энтальпия образования соединения при температуре 0 К, $\Delta_f \Phi^*_T$ – изменение приведенной энергии Гиббса реакции образования соединения из простых веществ при температуре Т.

Изменение приведенной энергии Гиббса определяли по уравнению

$$\Delta_f \Phi_{\mathrm{T}}^* = \Phi_{\mathrm{T}}^* - \sum \Phi_{\mathrm{T}}^*(\text{пр. в.}), \tag{7}$$

где Φ^*_{T} – приведенная энергия Гиббса соединения при температуре Т, $\sum\Phi^*_{\mathrm{T}}$(пр. в.) – сумма приведенных энергий Гиббса простых веществ, из которых образуется данное соединение, при температуре Т.

В тех случаях, когда отсутствовали данные по температурной зависимости теплоемкости веществ, температурную зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединений определяли приближенным методом Темкина-Шварцмана [42, 43] полагая, что $\Delta C_p^0 = const$, по формуле

$$\Delta_f G_T^0 = \Delta_f H_{298.15}^0 - T\Delta_f S_{298.15}^0 - TM\Delta_f C_{p\,298.15}^{\;0} \tag{8}$$

где $\Delta_f H^0_{298,15}$ – стандартная энтальпия образования соединения при температуре 298,15 К, $\Delta_f S^0_{298,15}$ – стандартная энтропия образования соединения при

температуре 298,15 К, $\Delta_f C_p^0{}_{298,15}$ – стандартная теплоемкость образования соединения при температуре 298,15 К, M – коэффициент, равный

$$M = \frac{298.15}{T} - 1 + \ln(\frac{T}{298.15}) \quad (9)$$

Стандартную энтропию образования определяли по формуле

$$\Delta_f S^0_{298.15} = S^0_{298.15} - \sum S^0_{298.15}(\text{пр. в.}) \quad (10)$$

где $S^0{}_{298,15}$ – стандартная энтропия соединения при температуре 298,15 К, $\sum S^0{}_{298,15}$(пр. в.) – сумма стандартных энтропий простых веществ, из которых образуется данное соединение, при температуре 298,15 К.

Стандартную теплоемкость образования определяли по формуле

$$\Delta_f C_p{}^0_{298.15} = C_p{}^0_{298.15} - \sum C_p{}^0_{298.15}(\text{пр. в.}) \quad (11)$$

где $C_p{}^0{}_{298,15}$ – стандартная теплоемкость соединения при температуре 298,15 К, $\sum C_p{}^0{}_{298,15}$(пр. в.) – сумма стандартных теплоемкостей простых веществ, из которых образуется данное соединение, при температуре 298,15 К.

В случае отсутствия литературных данных значения необходимых величин были оценены приближенными методами.

Для оценки стандартной энтропии использовали метод Кумока [43, 44], основанный на системе энтропийных инкрементов:

$$S^0_{298.15}(A_m B_n) = mS^i_{298.15}(A^{n+}) + nS^i_{298.15}(B^{m-}) \quad (12)$$

где $S^i{}_{298,15}A^{n+}$ – энтропийный инкремент катиона, $S^i{}_{298.15}B^{m-}$ – энтропийный инкремент аниона.

Для оценки стандартной теплоемкости использовали также метод Кумока [42, 43], основанный на системе инкрементов теплоемкости:

$$C_p{}^0_{298.15}(A_m B_n) = mC_p{}^i_{298.15}(A^{n+}) + nC_p{}^i_{298.15}(B^{m-}) \quad (13)$$

где $C_p{}^i{}_{298,15}(A^{n+})$ – инкремент теплоемкости катиона, $C_p{}^i{}_{298,15}(B^{m-})$ – инкремент теплоемкости аниона.

Для оценки стандартной энтальпии образования применили метод [45], основанный на системе оксидных энтальпийных инкрементов. Использование данной системы основано на свойстве аддитивности стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0{}_{298,15}$ и определении ее для сложных оксидов ABO_2 как суммы энтальпийных инкрементов ΔH^i простых оксидов AO и BO:

$$\Delta_f H^0_{298.15}(ABO_2) = \Delta H^i(AO) + \Delta H^i(BO) \quad (14)$$

3.2 Исходные термодинамические данные

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединений рассчитана по уравнению (6) на основании данных [46-49] по приведенной энергии Гиббса (таблица 18) и стандартной энтальпии образования при 0 К (таблица 19).

Таблица 18 – Температурная зависимость изменения приведенной энергии Гиббса реакции образования соединений

Вещество	Т, К						
	298,15	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
	$-\Delta\Phi^*_T$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$						
1	2	3	4	5	6	7	8
NH_3	75,4	74,8	82,3	87,3	91,2	94,3	96,8
H_2O	164,7	164,6	34,5	39,6	41,4	42,9	44,2
HF	7,2	7,2	7,1	7,0	6,8	6,6	6,4
H_2S	-52,9	-52,8	-49,5	-45,3	-41,4	-38,1	-35,2
Li_2O	101,8	101,9	107,5	112,5	117,2	120,5	123,0
MgO	94,2	94,3	97,8	99,8	101,1	101,9	102,5
CaO	94,8	94,9	97,5	98,9	99,6	100,0	100,5
BaO	88,7	88,7	89,7	90,3	90,8	91,2	91,7
Al_2O_3	272,6	272,8	283,3	289,6	293,7	296,3	298,2
Fe_2O_3	253,0	253,2	258,0	260,0	260,4	260,1	259,3
Ga_2O_3	271,9	272,1	289,2	299,4	305,9	310,1	313,0
Sc_2O_3	268,4	268,6	276,4	280,6	283,1	284,5	285,2
Y_2O_3	269,5	269,7	276,2	279,5	281,2	282,0	282,3
V_2O_3	253,3	253,4	257,2	258,5	258,7	258,2	257,4
TiO_2	168,5	169,0	172,9	175,1	176,3	177,0	177,4
ZrO_2	175,3	175,4	179,8	182,2	183,4	184,1	184,5
CuO	85,4	85,5	87,2	87,9	88,1	88,0	87,8
ZnO	90,6	90,7	93,2	94,6	95,3	95,9	97,5
PbO	92,8	92,9	94,3	94,9	95,0	96,1	96,8
LiF	86,2	86,2	88,3	90,0	91,7	92,8	93,5
CaF_2	166,0	166,1	168,0	168,5	168,3	167,8	167,4
MgF_2	165,1	165,1	168,1	169,3	169,8	169,8	169,6
BaF_2	164,5	164,5	165,2	165,3	165,1	164,9	164,6

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5	6	7	8
AlF_3	245,1	245,3	250,1	252,5	253,7	254,1	254,0
FeF_3	219,2	219,2	218,2	216,5	214,5	212,4	210,4
GaF_3	241,7	241,8	247,5	250,2	251,4	251,7	251,6
VF_3	183,0	183,2	192,8	205,0	215,5	225,2	233,7
CuF_2	152,4	152,4	153,3	153,1	152,4	151,3	150,1
ZnF_2	161,7	161,8	163,6	164,1	164,1	163,9	164,7
PbF_2	159,1	159,2	159,2	158,4	157,3	156,6	155,0
FeS	0,5	0,5	0,2	-1,0	-2,3	-3,3	-3,9
CuS	-2,0	-2,0	-1,8	-0,4	0,9	2,0	2,8
ZnS	10,8	10,8	12,2	14,4	16,5	18,3	21,1
PbS	6,4	6,4	6,4	7,8	9,2	11,6	13,6
$MgSO_4$	345,0	345,3	355,2	362,6	367,8	371,5	374,2
$CaSO_4$	342,1	342,3	351,3	357,7	362,0	364,9	367,1
$BaSO_4$	340,7	340,8	349,2	355,6	360,2	363,6	366,1
$CuSO_4$	332,8	333,0	341,6	347,8	357,0	354,7	356,5

Таблица 19 – Стандартная энтальпия образования соединений при 0 К

Вещество	**$-\Delta_f H^0_0$, кДж·моль$^{-1}$**	**Вещество**	**$-\Delta_f H^0_0$, кДж·моль$^{-1}$**
1	2	3	4
NH_3	38,9	AlF_3	1504,2
H_2S	17,7	FeF_3	990,0
H_2O(ж)	286,3	CaF_2	1225,1
H_2O(г)	238,9	MgF_2	1120,3
HF	273,2	BaF_2	1192,7
Al_2O_3	1663,6	LiF	615,7
Fe_2O_3	818,5	GaF_3	1172,9
MgO	597,3	VF_3	1190,7
CaO	631,6	CuF_2	537,2
BaO	125,5	ZnF_2	761,7
Li_2O	591,5	PbF_2	675,3
CuO	153,6	CuS	55,0
ZnO	347,4	ZnS	201,7
PbO	216,6	PbS	99,8
Y_2O_3	1896,7	FeS	101,4
V_2O_3	1213,0	$MgSO_4$	1277,4
Ga_2O_3	1081,4	$CaSO_4$	1322,2
Sc_2O_3	1899,1	$BaSO_4$	1449,5

Продолжение таблицы 19

1	2	3	4
TiO_2	939,2	Li_2SO_4	362,7
ZrO_2	1094,8	$CuSO_4$	760,9

Необходимые значения стандартной энтальпии образования при 298,15 К для расчета температурной зависимости стандартной энергии Гиббса образования по уравнению (8) на основе данных [49-53] приведены в таблице 20.Ввиду отсутствия литературных данных стандартная энтальпия образования $V_2(SO_4)_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$ была оценена с использованием системы энтальпийных инкрементов [45] по формуле (14).

Таблица 20 – Стандартная энтальпия образования соединений при 298,15 К

Вещество	**$-\Delta_f H^0_{298,15}$, кДж·моль$^{-1}$**	**Вещество**	**$-\Delta_f H^0_{298,15}$, кДж·моль$^{-1}$**
1	2	3	4
NH_4HSO_4	1025,4	$V_2(SO_4)_3$	2992,0
H_2SO_4	814,2	$Ga_2(SO_4)_3$	2850,0
ScF_3	1648,9	$Sc_2(SO_4)_3$	3682,0
YF_3	1718,4	$Ti(SO_4)_2$	2179,8
TiF_4	1649,3	$Zr(SO_4)_2$	2409,5
ZrF_4	1911,2	$ZnSO_4$	981,4
$Al_2(SO_4)_3$	3441,8	$PbSO_4$	920,6
$Fe_2(SO_4)_3$	2580,2	Li_2SO_4	1437,2
$Y_2(SO_4)_3$	3965,0		

Стандартная энтропия образования веществ рассчитана с использованием данных [51-56], значения которой приведены в таблице 21. Стандартная энтропия образования $V_2(SO_4)_3$, $Sc_2(SO_4)_3$, $Y_2(SO_4)_3$, $Ga_2(SO_4)_3$ была рассчитана через их стандартную энтропию, которую оценили с использованием системы энтропийных инкрементов Кумока [43, 44] по формуле (12). Стандартная энтропия образования NH_4HSO_4 была оценена на основе данных по $\Delta_f H^0_{298,15}$ [47, 48] для сульфата и гидросульфата аммония, серной кислоты и аммиака.

Таблица 21 – Стандартная энтропия образования соединений

Вещество	**$-\Delta_f S^0_{298,15}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$**	**Вещество**	**$-\Delta_f S^0_{298,15}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$**
1	2	3	4
H_2S	386,4	$Ga_2(SO_4)_3$	1124,8
H_2SO_4	415,6	$Sc_2(SO_4)_3$	1131,4
NH_4HSO_4	709,0	$Y_2(SO_4)_3$	1130,1

Продолжение таблицы 21

1	2	3	4
ScF_3	263,5	$V_2(SO_4)_3$	1106,3
YF_3	248,0	$Ti(SO_4)_2$	736,9
TiF_4	302,1	$Zr(SO_4)_2$	743,2
ZrF_4	339,7	$ZnSO_4$	373,1
$Al_2(SO_4)_3$	1115,5	$PbSO_4$	358,2
$Fe_2(SO_4)_3$	1098,1		

Стандартная теплоемкость образования соединений была рассчитана с использованием данных [51-56], значения приведены в таблице 22. Стандартная теплоемкость образования $V_2(SO_4)_3$ была рассчитана через стандартную теплоемкость, которую оценили с использованием системы инкрементов теплоемкости Кумока [43,54] по формуле (13).

Таблица 22 – Стандартная теплоемкость образования соединений

Вещество	**$-\Delta_f C_p^0{}_{298,15}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$**	**Вещество**	**$-\Delta_f C_p^0{}_{298,15}$, Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$**
H_2SO_4	-28,7	$Ga_2(SO_4)_3$	37,0
NH_4HSO_4	32,5	$Sc_2(SO_4)_3$	35,9
Li_2SO_4	13,6	$Y_2(SO_4)_3$	40,0
ScF_3	-9,6	$V_2(SO_4)_3$	-2,5
YF_3	-21,5	$Ti(SO_4)_2$	14,7
TiF_4	-26,6	$Zr(SO_4)_2$	15,7
ZrF_4	-15,6	$ZnSO_4$	7,7
$Al_2(SO_4)_3$	33,6	$PbSO_4$	4,6
$Fe_2(SO_4)_3$	22,5		

Результаты расчета температурной зависимости стандартной энергии Гиббса образования всех участников исследуемых взаимодействий в интервале 298,15 – 800 К приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса образования соединений

Вещество	**Т, К**						
	298,15	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
	$-\Delta_f G^0{}_T$, кДж·моль$^{-1}$						
1	2	3	4	5	6	7	8
NH_3	16,4	16,0	6,0	-4,7	-15,8	-27,1	-38,5
H_2O	237,2	236,9	223,9	219,1	214,0	208,8	203,5

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8
HF	275,4	275,4	276,1	276,7	277,3	277,9	278,3
H2S	33,4	33,5	37,5	40,3	42,5	44,3	45,8
H2SO4	690,3	689,5	648,4	608,0	564,7	535,2	505,6
NH4HSO4	814,1	812,8	741,4	671,9	602,4	532,4	461,9
Li2O	561,1	560,9	548,5	535,3	521,2	507,1	493,1
MgO	569,2	569,0	558,1	547,4	536,6	525,9	515,2
CaO	603,3	603,1	592,5	582,1	571,8	561,5	551,2
BaO	99,1	98,9	89,6	80,3	71,0	61,6	52,2
Al2O3	1582,3	1581,7	1550,2	1518,7	1487,3	1456,1	1425,0
Fe2O3	743,1	742,6	715,3	688,5	662,3	636,4	611,0
CuO	128,1	127,9	118,7	109,7	100,7	92,0	83,3
ZnO	320,4	320,2	310,1	300,1	290,2	280,2	269,4
PbO	188,9	188,7	178,9	169,2	159,6	149,3	139,2
Ga2O3	1000,3	999,7	965,7	931,6	897,8	864,3	831,0
Sc2O3	1819,1	1818,5	1788,5	1758,8	1729,2	1699,9	1670,9
Y2O3	1816,4	1815,8	1786,2	1756,9	1728,0	1699,3	1670,8
V2O3	1137,4	1136,9	1110,1	1083,7	1057,7	1032,2	1007,0
TiO2	888,8	888,5	870,0	851,6	833,4	815,3	797,3
ZrO2	1042,6	1042,2	1022,9	1003,7	984,8	965,9	947,2
LiF	590,0	589,9	580,4	570,7	560,7	550,8	540,9
MgF2	1071,1	1070,7	1053,1	1035,6	1018,4	1001,4	984,6
CaF2	1175,6	1175,3	1157,9	1140,8	1124,1	1107,6	1091,1
BaF2	1143,7	1143,3	1126,6	1110,1	1093,6	1077,2	1061,0
AlF3	1431,1	1430,7	1404,2	1377,9	1352,0	1326,4	1301,0
FeF3	924,6	924,2	902,7	881,7	861,3	841,3	821,6
CuF2	491,8	491,5	478,9	460,6	445,8	431,3	417,1
PbF2	627,8	627,5	611,6	596,1	580,9	565,6	551,2
GaF3	1100,8	1100,4	1073,9	1047,8	1022,1	996,7	971,6
ScF3	1570,4	1569,9	1543,7	1517,7	1492,0	1466,4	1440,9
YF3	1644,4	1644,0	1619,5	1595,6	1572,1	1549,0	1526,1
VF_3	1136,1	1135,7	1113,2	1088,2	1061,4	1033,1	1003,8
TiF_4	1559,3	1558,7	1528,9	1499,8	1474,5	1461,5	1448,3
ZrF_4	1810,0	1809,3	1775,6	1742,3	1709,3	1676,5	1644,0
FeS	101,2	101,2	101,3	101,9	102,8	103,7	104,5
CuS	55,6	55,6	55,7	55,2	54,5	53,6	52,7
ZnS	198,5	198,4	196,8	194,5	191,8	188,9	184,8
PbS	97,9	97,9	97,2	95,9	94,3	91,7	88,9
Li_2SO_4	1322,0	1321,2	1282,4	1243,2	1203,7	1164,0	1124,1
$MgSO_4$	1174,5	1173,8	1135,3	1096,1	1056,7	1017,3	978,1
$CaSO_4$	1322,2	1321,4	1283,6	1245,3	1206,9	1168,6	1130,5
$BaSO_4$	1347,9	1347,2	1309,8	1271,7	12,33,4	1195,0	1156,6
$Al_2(SO_4)_3$	3109,2	3107,1	2995,0	2282,1	2768,5	2654,3	2539,7
$Fe_2(SO_4)_3$	2252,8	2250,8	2140,6	2029,9	1918,7	1807,1	1695,2
$Ga_2(SO_4)_3$	2514,6	2512,5	2399,4	2285,4	2170,7	2055,3	1939,4
$Sc_2(SO_4)_3$	3344,6	3342,5	3228,8	3114,5	2998,9	2882,9	2766,5
$Y_2(SO_4)_3$	3628,0	3625,9	3512,3	3397,6	3282,2	3166,0	3049,3

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4	5	6	7	8
$V_2(SO_4)_3$	2662,2	2660,2	2549,6	2439,1	2328,6	2218,2	
$Ti(SO_4)_2$	1960,2	1958,8	1884,8	1810,5	1736,0	1661,1	1586,1
$Zr(SO_4)_2$	2187,9	2186,5	2112,0	2037,0	1961,7	1886,2	1810,4
$CuSO_4$	661,7	661,0	624,3	587,0	549,7	512,6	475,7
$ZnSO_4$	870,1	869,4	832,0	794,4	756,6	718,7	680,7
$PbSO_4$	813,8	813,2	777,3	741,3	705,2	669,0	632,4

3.3 Взаимодействие с бифторидом аммония

Процесс фторирования компонентов баритового сырья бифторидом аммония можно представить протекающим в три стадии. На первой стадии идет диссоциация сложных соединений сырья на простые соединения и диссоциация бифторида аммония на фторид водорода и аммиак. На второй стадии идет образование простых фторидов металлов, на третьей – связывание простых фторидов в двойные фториды. Принципиальной здесь является вторая стадия. Рассмотрим ее вероятность.

Взаимодействие оксидов, сульфидов металлов и сульфата бария – компонентов баритового сырья, с фторидом водорода на второй стадии можно представить в виде

$$Li_2O + 2HF = 2LiF + H_2O, \quad (15)$$

$$BaSO_4 + 2HF = BaF_2 + H_2SO_4,$$

$$MeO + 2HF = MeF_2 + H_2O, \quad (16)$$

где *Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb,*

$$MeS + 2HF = MeF_2 + H_2S, \quad (17)$$

где *Me – Cu, Zn, Pb,*

$$Me_2O_3 + 6HF = 2MeF_3 + 3H_2O, \quad (18)$$

где *Me – Al, Fe, Ga, Sc, Y, V,*

$$MeO_2 + 4HF = MeF_4 + 2H_2O, \quad (19)$$

где *Me – Ti, Zr.*

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f G^0_T(H_2O) + 2\Delta_f G^0_T(LiF) - 2\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(Li_2O), \quad (20)$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f G^0_T(H_2SO_4) + \Delta_f G^0_T(BaF_2) - 2\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(BaSO_4), \quad (21)$$

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f G^0_T(H_2O) + \Delta_f G^0_T(MeF_2) - 2\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(MeO), \quad (22)$$

где *Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb*;

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f G^0_T(H_2S) + \Delta_f G^0_T(MeF_2) - 2\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(MeS), \quad (23)$$

где Me – *Cu, Zn, Pb*;

$$\Delta_r G^0_T = 3\Delta_f G^0_T(H_2O) + 2\Delta_f G^0_T(MeF_3) - 6\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(Me_2O_3), \quad (24)$$

для Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, V_2O_3;

$$\Delta_r G^0_T = 2\Delta_f G^0_T(H_2O) + \Delta_f G^0_T(MeF_4) - 4\Delta_f G^0_T(HF) - \Delta_f G^0_T(MeO_2) \quad (25)$$

для TiO_2, ZrO_2.

Подставляя в уравнения значения соответствующих величин из таблицы 23, получим температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции. Результаты приведены в таблицах 24 и 25. Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса взаимодействия сульфата бария, оксидов и сульфидов металлов с фторидом водорода также представлена на рисунках 7 и 8. Согласно полученной зависимости при температуре 200°С стандартная энергия Гиббса фторирования для всех оксидов металлов кроме титана имеет отрицательное значение. Следовательно, вероятность взаимодействия этих оксидов со фторидом водорода высока. Для титана протекание процесса фторирования при данной температуре имеет слабую вероятность. Повышение температуры не способствует увеличению вероятности взаимодействия.

Таблица 24 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования оксидов металлов

Me	**Т, К**	**298,15**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	305,3	305,0	284,0	271,8	259,6	247,5	233,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}140T - 344{,}6$						
Mg	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	188,3	187,8	166,7	153,9	141,2	128,5	114,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}145T - 228{,}9$						
Ca	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	258,7	258,3	237,1	224,4	211,7	199,1	184,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}144T - 299{,}3$						

Продолжение таблицы 24

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ba	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	731,0	-730,5	708,7	699,5	682,0	668,6	653,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}151T - 774{,}3$						
Al	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	339,1	338,0	273,3	234,2	194,9	155,7	111,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}446T - 464{,}6$						
Fe	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	165,3	164,1	105,2	72,0	38,5	5,2	-33,1
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}388T - 273{,}3$						
Cu	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	50,1	49,7	28,9	16,6	4,5	-7,7	-21,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}14T - 89{,}2$						
Zn	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	79,5	79,1	57,9	45,2	32,4	19,8	5,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}145T - 120{,}2$						
Pb	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	125,3	124,9	104,4	92,6	80,7	69,3	56,9
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}134T - 162{,}6$						
Ga	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	260,5	259,4	197,2	161,1	124,6	88,1	46,9
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}418T - 377{,}6$						
Sc	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	380,9	379,6	314,0	273,7	233,0	191,9	145,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}461T - 511{,}0$						
V	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	194,0	192,8	131,4	89,8	43,3	-7,0	-64,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}503T - 341{,}5$						
Ti	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	43,3	42,4	2,3	-20,4	-40,1	-47,8	-59,2
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}207T - 95{,}5$						
Zr	$-\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	140,2	139,3	96,1	70,0	43,3	16,6	-13,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}301T - 225{,}0$						

Таблица 25 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования сульфидов металлов и сульфата бария

MeS	**T, K**	**298,15**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
CuS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	81,2	81,4	91,5	107,7	120,8	133,8	146,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}135T + 39{,}8$						
ZnS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	2,4	2,5	15,2	28,0	40,7	53,4	65,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}126T - 35{,}4$						
PbS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-12,5	-12,3	0,3	12,9	25,5	37,6	48,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}122T - 48{,}8$						
$BaSO_4$	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	64,7	65,2	87,0	107,0	129,7	138,4	146,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T = 0{,}172T + 17{,}0$						

Участие сульфата бария и сульфидов металлов в реакции фторирования при температуре 200°С маловероятно.

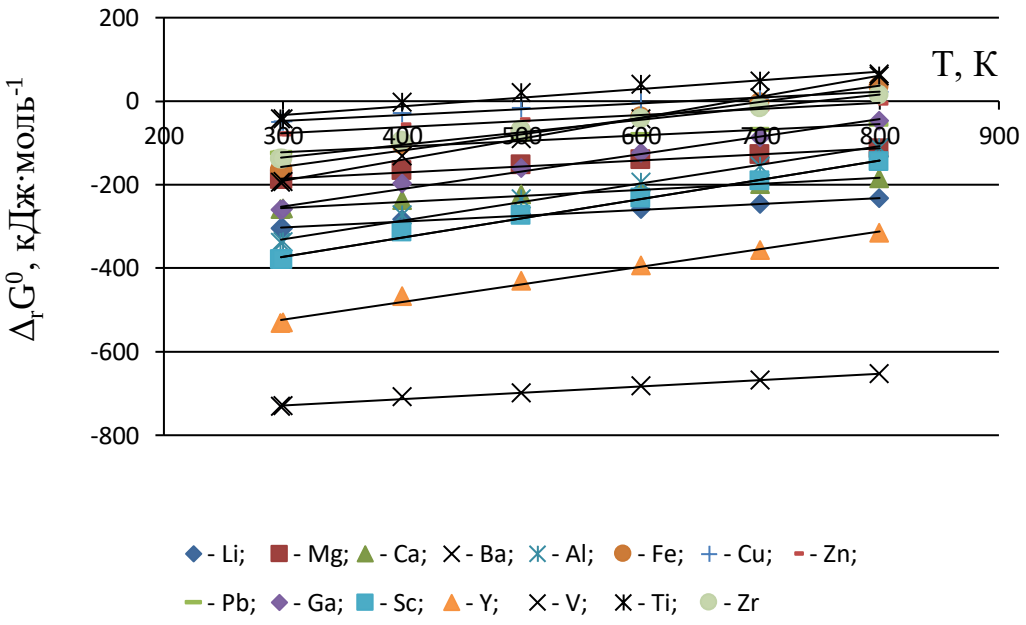


Рисунок 7 - Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторирования оксидов металлов

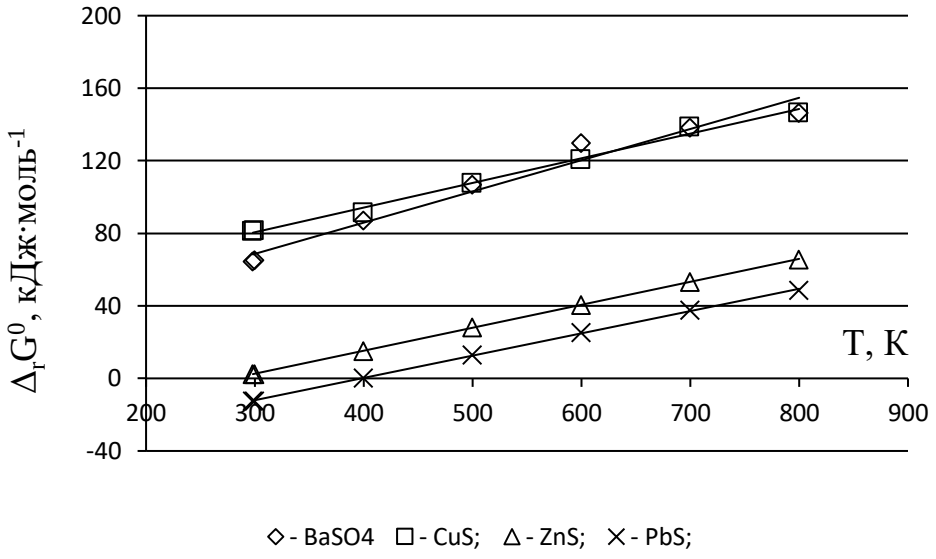


Рисунок 8 - Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфата бария и сульфидов металлов с фторидом водорода

По результатам термодинамического анализа взаимодействия с фторидом водорода оксиды, сульфиды металлов и сульфат бария можно расположить в ряд по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции при температуре 200°С: BaO; Y_2O_3; Sc_2O_3; Li_2O; Al_2O_3; CaO; Ga_2O_3; MgO; V_2O_3; PbO; Fe_2O_3; ZrO_2; ZnO; CuO; TiO_2; PbS; ZnS; $BaSO_4$; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

3.4 Взаимодействие фторидов металлов с гидросульфатом аммония

После фторирования компонентов сырья во взаимодействие вступает сульфат аммония, протекает процесс сульфатизации.

Процесс сульфатизации фторидов металлов тоже можно представить протекающим в две стадии. На первой стадии образуются простые сульфаты металлов. На второй стадии идет образование двойных сульфатов. Принципиальной является первая стадия, которую следует рассмотреть.

Необходимо учесть, что при температуре 400°С сульфат аммония претерпевает превращение в гидросульфат, а двойные фториды металлов превращаются в простые фториды.

Взаимодействие гидросульфата аммония с простыми фторидами металлов можно представить в виде

$$NH_4HSO_4 + 2LiF = Li_2SO_4 + NH_3 + 2HF, \quad (26)$$

$$NH_4HSO_4 + MeF_2 = MeSO_4 + NH_3 + 2HF, \quad (27)$$

где Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb,

$$3NH_4HSO_4 + 2MeF_3 = Me_2(SO_4)_3 + 3NH_3 + 6HF, \quad (28)$$

где *Me – Al, Fe, Ga, Sc, Y, V,*

$$2NH_4HSO_4 + MeF_4 = Me(SO_4)_2 + 2NH_3 + 4HF, \quad (29)$$

где *Me – Ti, Zr.*

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^0_T = 2\Delta_f G^0_T(HF) + \Delta_f G^0_T(NH_3) + \Delta_f G^0_T(Li_2SO_4) - \\ - 2\Delta_f G^0_T(LiF) - \Delta_f G^0_T(NH_4HSO_4), \quad (30)$$

$$\Delta_r G^0_T = 2\Delta_f G^0_T(HF) + \Delta_f G^0_T(NH_3) + \Delta_f G^0_T(MeSO_4) - \\ - \Delta_f G^0_T(MeF_2) - \Delta_f G^0_T(NH_4HSO_4), \quad (31)$$

где *Me – Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Pb*;

$$\Delta_r G^0_T = 6\Delta_f G^0_T(HF) + 3\Delta_f G^0_T(NH_3) + \Delta_f G^0_T(Me_2(SO_4)_3) - \\ - 2\Delta_f G^0_T(MeF_3) - 3\Delta_f G^0_T(NH_4HSO_4), \quad (32)$$

где *Me – Al, Fe, Ga, Sc, Y, V*;

$$\Delta_r G^0_T = 4\Delta_f G^0_T(HF) + 2\Delta_f G^0_T(NH_3) + \Delta_f G^0_T(Me(SO_4)_2) - \\ - \Delta_f G^0_T(MeF_4) - 2\Delta_f G^0_T(NH_4HSO_4), \quad (33)$$

где *Me – Ti, Zr.*

Подставляя в данные уравнения значения соответствующих величин из таблицы 23, получим температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции. Результаты приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторидов металлов с гидросульфатом аммония

Me	**T, K**	**298,15**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	104,9	104,6	61,6	21,4	-18,7	-58,7	-98,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,405T + 225,1						
Mg	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	143,5	142,9	101,0	62,7	25,3	-12,2	-49,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,384T + 256,8						

Продолжение таблицы 26

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ca	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	100,3	99,9	57,5	18,7	-19,2	-57,3	-95,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,390T + 215,4						
Ba	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	42,7	42,1	0	-38,4	-76,2	-114,1	-151,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,387T + 156,9						
Al	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	493,7	492,3	363,0	243,3	126,3	9,6	-106,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -1,197T + 846,9						
Fe	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	337,1	335,6	214,4	103,1	-5,3	-113,4	-220,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -1,112T + 664,8						
Cu	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	77,0	76,5	37,8	-3,2	-40,3	-77,6	-114,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,383T + 190,7						
Zn	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	90,3	89,8	47,5	8,4	-29,8	-68,0	-107,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$= -0,392T + 206,2						
Pb	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	60,9	60,3	17,5	-22,0	-60,7	-99,7	-137,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,395T + 177,6						
Ga	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	427,7	426,3	298,0	182,8	64,3	-50,8	-165,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -1,182T + 776,8						
Sc	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	536,9	535,3	408,2	290,5	175,9	61,0	-53,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$= -1,176T + 884,0						
Ti	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	92,9	91,9	10,5	-64,3	-134,3	-192,2	-260,2
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,705T + 297,3						
Zr	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	115,9	114,8	30,0	-48,3	-125,2	-202,8	-288,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,600T + 285,3						

На основании данных таблицы 26 температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакций представлена на рисунке 9.

Согласно полученной зависимости изменение стандартной энергии Гиббса реакции простых фторидов исследуемых металлов с гидросульфатом аммония принимает отрицательные значения для лития с 283°С, для магния с 396°С, для кальция с 279°С, для бария с 132°С, для меди с 225°С, для цинка с 253°С, для свинца с 177°С, для алюминия с 434°С, для железа с 324°С, для галлия с 384°С, для скандия с 479°С, для иттрия с 377°С, для ванадия с 312°С, для титана с 149°С, для циркония с 202°С.

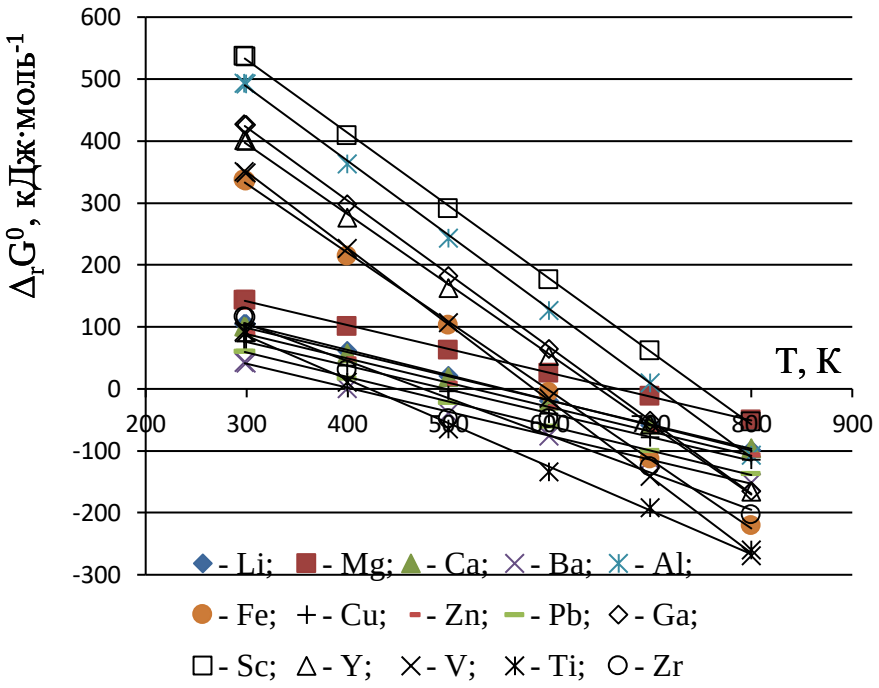


Рисунок 9 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции фторидов металлов с гидросульфатом аммония

По результатам термодинамического анализа взаимодействия с гидросульфатом аммония фториды металлов можно расположить в ряд по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции при температуре 400°С: TiF_4; ZrF_4; VF_3; BaF_2; PbF_2; FeF_3; CuF_2; ZnF_2; LiF; CaF_2; YF_3; GaF_3; MgF_2; AlF_3; ScF_3. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

3.5 Взаимодействие оксидов и сульфидов металлов с гидросульфатом аммония

Компоненты сырья, которые не подвергаются фторированию, могут участвовать во взаимодействии с сульфатом аммония. Поэтому следует рассмотреть возможность сульфатизации оксидов и сульфидов металлов.

Взаимодействие оксидов металлов с гидросульфатом аммония можно представить в виде

$$Me_aO_b + bNH_4HSO_4 = Me_a(SO_4)_b + bNH_3 + bH_2O, \quad (34)$$

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_rG^0_T = \Delta_fG^0_T(Me_a(SO_4)_b) + b\Delta_fG^0_T(NH_3) + b\Delta_fG^0_T(H_2O) - \\ - b\Delta_fG^0_T(NH_4HSO_4) - \Delta_fG^0_T(Me_aO_b); \quad (35)$$

Подставляя в данное уравнение значения соответствующих величин из таблицы 17, получим температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции. Результаты приведены в таблице 27.

Таблица 27 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфатизации оксидов металлов

Me	**T, K**	**298,15**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-200,4	-200,9	-222,5	-249,1	-274,6	-300,0	-324,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}2492T - 125{,}1$						
Mg	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-43,4	-44,0	-64,3	-89,0	-111,7	-134,2	-156,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}2263T + 24{,}5$						
Ca	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-89,3	-90,4	-123,3	-165,1	-205,5	-246,2	-287,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}394T + 30{,}5$						
Ba	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-698,3	-688,4	-708,7	-733,9	-758,2	-782,7	-807,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}238T - 615{,}7$						
Al	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	154,5	152,8	89,5	13,1	-57,2	-127,3	-195,9
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}702T + 365{,}1$						
Fe	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	171,6	170,0	108,9	35,1	-32,5	-99,7	-165,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}6756T + 374{,}1$						
Cu	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	26,9	26,8	5,9	-19,8	-44,8	-69,9	-95,5
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}244T + 101{,}3$						
Zn	$\Delta_rG^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	10,8	10,7	-10,4	-36,8	-62,2	-87,8	-114,4
	Уравнение зависимости	$\Delta_rG^0_T = -0{,}249T + 87{,}0$						

Продолжение таблицы 27

Pb	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-64,4	-64,6	-86,9	-114,6	-141,4	-169,0	-196,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,263T + 15,9						
Ga	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	167,1	165,4	100,5	28,2	-48,9	-120,1	-189,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = – 0,7154T + 382,4						
Sc	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	155,8	154,2	94,0	-9,9	-45,7	-112,0	-176,8
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = – 0,665T + 350,3						
Y	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-130,3	-131,9	-191,8	-264,3	-330,2	-395,8	-459,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$= – 0,6606T + 67,6						
V	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	156,6	155,0	94,8	21,0	-46,9	-115,1	-182,0
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = – 0,6782T + 360,5						
Ti	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	48,9	48,5	8,0	-41,3	-86,6	-131,9	-176,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = – 0,452T + 185,1						
Zr	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	-24,5	-25,6	-66,3	-115,7	-161,0	-206,3	-250,7
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = – 0,4533T + 111,6						

Взаимодействие сульфидов металлов с гидросульфатом аммония можно представить в виде

$$MeS + NH_4HSO_4 = MeSO_4 + bNH_3 + H_2S, \qquad (36)$$

где *Me – Cu, Zn, Pb*.

О вероятности этих взаимодействий можно судить по изменению стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta_r G^0_T = \Delta_f G^0_T(MeSO_4) + \Delta_f G^0_T(NH_3) + \Delta_f G^0_T(H_2O) - \\ - \Delta_f G^0_T (NH_4HSO_4) - \Delta_f G^0_T(MeS). \qquad (37)$$

Подставляя в данное уравнение значения соответствующих величин из таблицы 23, получим температурную зависимость стандартной энергии Гиббса реакции (33). Результаты приведены в таблице 28.

Таблица 28 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфатизации сульфидов металлов

MeS	**T, K**	**298,15**	**300**	**400**	**500**	**600**	**700**	**800**
CuS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	158,2	157,9	129,3	104,5	80,5	56,2	31,6
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,251T + 232,0						
ZnS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	92,7	92,3	62,7	36,4	10,9	-14,6	-41,3
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,266T + 170,8						
PbS	$\Delta_r G^0_T$, кДж·моль$^{-1}$	48,4	48,0	17,8	-9,1	-35,2	-62,1	-88,9
	Уравнение зависимости	$\Delta_r G^0_T$ = -0,273T + 128,7						

Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса взаимодействия оксидов и сульфидов металлов с гидросульфатом аммония также представлена на рисунках 10 и 11.

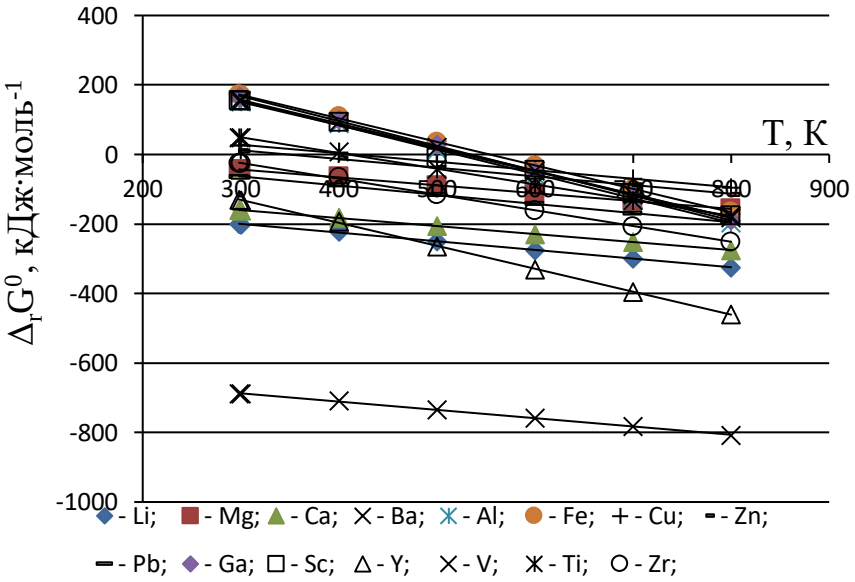


Рисунок 10 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции оксидов металлов с гидросульфатом аммония

Согласно полученной зависимости при температуре 400°C стандартная энергия Гиббса сульфатизации для всех оксидов металлов имеет отрицательное значение. Следовательно, вероятность сульфатизации этих оксидов высока. Повышение температуры способствует увеличению вероятности взаимодействия.

Сульфатизации при температуре 400°С с высокой вероятностью может подвергаться и сульфид свинца. Взаимодействие для сульфида цинка имеет слабую вероятность. Сульфатизация сульфида меди маловероятно.

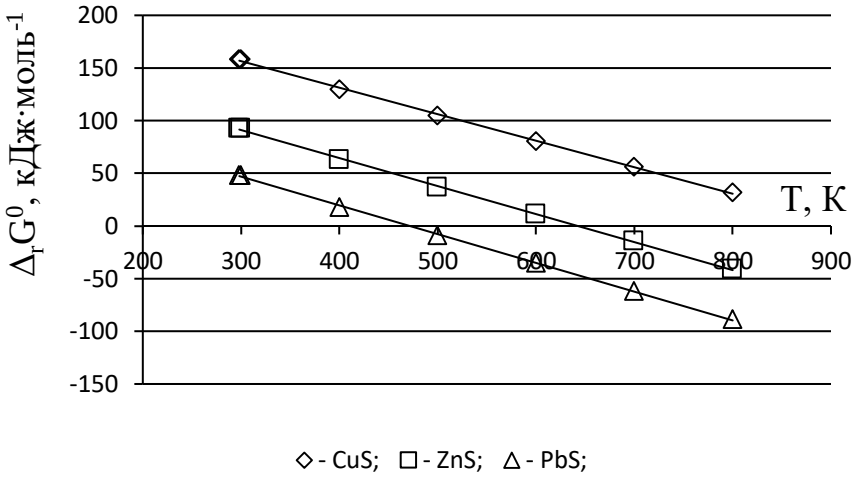


Рисунок 11 – Температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции сульфидов металлов с гидросульфатом аммония

Таким образом, термодинамический анализ показал, что сочетанием бифторида и сульфата аммония в температурном интервале 200 – 400°С все рассмотренные компоненты баритового сырья кроме сульфида меди можно перевести в сульфатную форму.

3.6 Выводы по третьему разделу

Проведен термодинамический анализ и показана принципиальная возможность селективного термохимического вскрытия баритового сырья сочетанием бифторида и сульфата аммония.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия Li_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, V_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, CaO, BaO, CuO, ZnO, PbO, CuS, ZnS, PbS, $BaSO_4$, входящих в состав баритового сырья, с гидрофторидом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что при 473 К возможно фторирование всех указанных оксидов металлов гидрофторидом аммония кроме оксида титана. Фторирование сульфата бария и сульфидов меди, свинца и цинка маловероятно. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции фторирования соединения можно расположить в ряд: BaO; Y_2O_3; Sc_2O_3; Li_2O; Al_2O_3; CaO; Ga_2O_3; MgO; V_2O_3; PbO; Fe_2O_3; ZrO_2; ZnO; CuO; TiO_2; PbS; ZnS; $BaSO_4$; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия LiF, AlF_3, FeF_3, GaF_3, ScF_3, YF_3, VF_3, TiF_4, ZrF_4, MgF_2, CaF_2, BaF_2, CuF_2, ZnF_2, PbF_2 гидросульфатом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что начало сульфатизации LiF гидросульфатом аммония

возможно с 283°С, MgF_2 с 396°С, CaF_2 с 279°С, BaF_2 с 132°С, CuF_2с 225°С, ZnF_2 с 253°С, PbF_2 с 177°С, AlF_3 с 434°С, FeF_3 с 324°С, GaF_3 с 384°С, ScF_3 с 479°С, YF_3 с 377°С, VF_3 с 312°С, TiF_4 с 149°С, ZrF_4 с 202°С. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции сульфатизации фториды металлов можно расположить в ряд (относительно температуры 400°С): TiF_4; ZrF_4; VF_3; BaF_2; PbF_2; FeF_3; CuF_2; ZnF_2; LiF; CaF_2; YF_3; GaF_3; MgF_2; AlF_3; ScF_3. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия Li_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, V_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, CaO, BaO,CuO, ZnO, PbO, CuS, ZnS, PbS с гидросульфатом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что при 673 К возможна сульфатизация всех указанных оксидов и сульфидов металлов кроме сульфида меди. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции фторирования соединения можно расположить в ряд: BaO; Y_2O_3; Li_2O; CaO; ZrO_2; PbO; MgO; TiO_2; Al_2O_3; Ga_2O_3; Sc_2O_3; V_2O_3; Fe_2O_3; ZnO; CuO; PbS; ZnS; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Из результатов термодинамического анализа следует, что при спекании баритового сырья сочетанием бифторида и сульфата аммония на первой стадии при 200°С все оксиды металлов кроме титана будут подвергаться фторированию. На второй стадии спекания при 400°С все фториды металлов, сульфиды цинка и свинца, а также оксид титана, превратятся в сульфаты. Сульфид меди и сульфат бария не будут взаимодействовать со вскрывающими реагентами.

4 РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ФТОРО–СУЛЬФАТОАММОНИЙНОГО ВСКРЫТИЯ СЫРЬЯ И ФЛОТАЦИИ ОТВАЛЬНЫХ ХВОСТОВ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Проведены исследования вскрытия баритового сырья спеканием с фторидом и сульфатом аммония с целью построения математической модели вскрытия и определения оптимальных условий проведения процесса.

4.1 Методика исследований

Исследования проведены с привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента [57, 58].

Для опытов использовали баритовое сырье, состава, мас. %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3– 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2.

Исследовали влияние на процесс вскрытия сырья четырех факторов – температуры спекания (данный фактор обозначили как Т), времени спекания (τ), расхода сульфата аммония относительно стехиометрии реакции взаимодействия с оксидом алюминия ($C_с$) и расхода бифторида аммония относительно стехиометрии реакции взаимодействия с оксидом кремния ($C_ф$). Пределы изменения факторов представлены в таблице 29.

Таблица 29 – Факторы и уровни их варьирования для исследования процесса спекания

Фактор	**Уровень**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Т, температура, °С	350	375	400	425	450
τ, время, мин	30	60	90	120	180
$C_с$, расход сульфата аммония, %	50	75	100	125	150
$C_ф$, расход бифторида аммония, %	50	75	100	125	150

Исследования проводили по плану-матрице шестифакторного эксперимента, который определяет условия эксперимента.

Для каждого опыта готовили навеску баритового сырья определенной массы и смешивали с соответствующими количествами бифторида и сульфата аммония. Смесь загружали в тигель и помещали в лабораторную электрическую печь. Спекание проводили при заданной температуре и времени.

По истечении времени тигель с содержимым вынимали из печи и охлаждали. Охлажденный спек измельчали, загружали в термостатированный стеклянный сосуд, приливали дистиллированную воду и проводили водное выщелачивание при перемешивании. Во всех опытах выдерживали постоянные условия выщелачивания – 100 мл воды, температура 90°С, время 30 мин.

После выщелачивания вакуумным фильтрованием отделяли твердое от жидкого. Осадок на бумажном фильтре дважды промывали горячей дистиллированной водой. После просушки и взвешивания кек анализировали на содержание компонентов. Результаты анализа заносили в матричную таблицу.

Факторы Т, τ, C_c, $C_ф$ определяют частные функции α_1, α_2, α_3, α_4 соответственно. Экспериментальные значения данных функций согласно рекомендациям [57, 58] находили в виде среднего от результатов соответствующих опытов.

Определяли среднее значение пяти уровней каждой функции. Они должны совпадать между собой и с общим средним экспериментальным значением, что указывает на отсутствие ошибки в расчетах.

По экспериментальным значениям частных зависимостей строили точечные графики и кривые аппроксимации.

По уравнениям кривых аппроксимации рассчитывали значения функций на соответствующих уровнях. Определяли среднее расчетное значение пяти уровней каждой функции. Незначительное отличие средних расчетных значений от общего среднего экспериментального значения будет свидетельствовать о близком соответствии полученных уравнений точечным графикам.

Определяли значимость полученных частных зависимостей через коэффициент нелинейной множественной корреляции R:

$$R = (1 - ((N-1)\sum_1^N(\alpha_э - \alpha_р)^2)/(N-K-1)\sum_1^N(\alpha_э - \alpha_{ср})^2)^{0,5}, \qquad (38)$$

где N– число описываемых точек, которое при анализе значимости частной функции равно 5, K – число действующих факторов, которое при учете влияния одного фактора равно 1, $\alpha_э$ – экспериментальное значение, $\alpha_р$ – расчетное значение, $\alpha_{ср}$ – общее среднее экспериментальное значение. Значимость t_R для 5%-ного уровня равна

$$t_R = R(N-K-1)^{0,5}/(1-R^2). \qquad (39)$$

При условии $t_R > 2$ функция является значимой.

На основании значимых функций составили обобщенное уравнение Протодьяконова:

$$\alpha_n = = \prod_{i=1}^{n} \alpha_i/\alpha_{ср}^{n-1}, \qquad (40)$$

где α_n – обобщенная функция, α_i - частная функция, $\Pi_{i=1}^{n}$ - произведение всех частных функций, $\alpha_{срn-1}$ - общее среднее в степени, на единицу меньшей числа частных функций [59].

4.2 Исследование влияния условий спекания на вскрытие баритового сырья

Исследование процесса спекания баритового сырья с фторидом и сульфатом аммония проведено по выше описанной методике. О вскрытии материала судили по степени обескремнивания сырья. Результаты экспериментов приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Влияние факторов спекания на вскрытие баритового сырья

№ опыта	T, °C	τ, мин.	$C_с$, %	$C_ф$, %	Вскрытие сырья, $\alpha_э$, %
1	2	3	4	5	6
1	350	30	50	50	55,2
2	350	90	100	100	91,69
3	350	60	75	75	75,9
4	350	180	150	150	99,32
5	350	120	125	125	97,99
6	400	30	100	75	80,07
7	400	30	75	150	99,85
8	400	60	150	125	98,40
9	400	180	125	50	67,05
10	400	120	50	100	96,38
11	375	30	75	125	96,38
12	375	90	150	50	65,85
13	375	60	125	100	89,08
14	375	180	50	75	83,03
15	375	120	100	150	98,48
16	450	30	150	100	92,12
17	450	90	125	75	88,10
18	450	60	50	150	99,74
19	450	180	100	125	99,38
20	450	120	75	50	66,38
21	425	30	125	150	99,26
22	425	90	50	125	99,08
23	425	60	100	50	63,59
24	425	180	75	100	96,64
25	425	120	150	75	84,57
Общее среднее					87,34

Считая за функцию исследования вскрытие баритового сырья относительно степени обескремнивания, провели выборку экспериментальных данных по уровням факторов согласно таблицы 30 и нашли средние

экспериментальные значения функций. Экспериментальные значения частных функций и их средние значения приведены в таблице 31.

Таблица 31 – Экспериментальные значения частных функций по вскрытию баритового сырья

Функция	**Уровни**					**Среднее значение**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	84,02	86,56	88,35	88,63	89,14	87,34
α_2	84,606	85,34	88,91	88,76	89,08	87,34
α_3	86,69	87,03	86,64	88,30	88,05	87,34
α_4	63,61	82,33	93,18	98,25	99,33	87,34

По данным таблицы 31 построили точечные графики частных зависимостей вскрытия сырья от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 12.

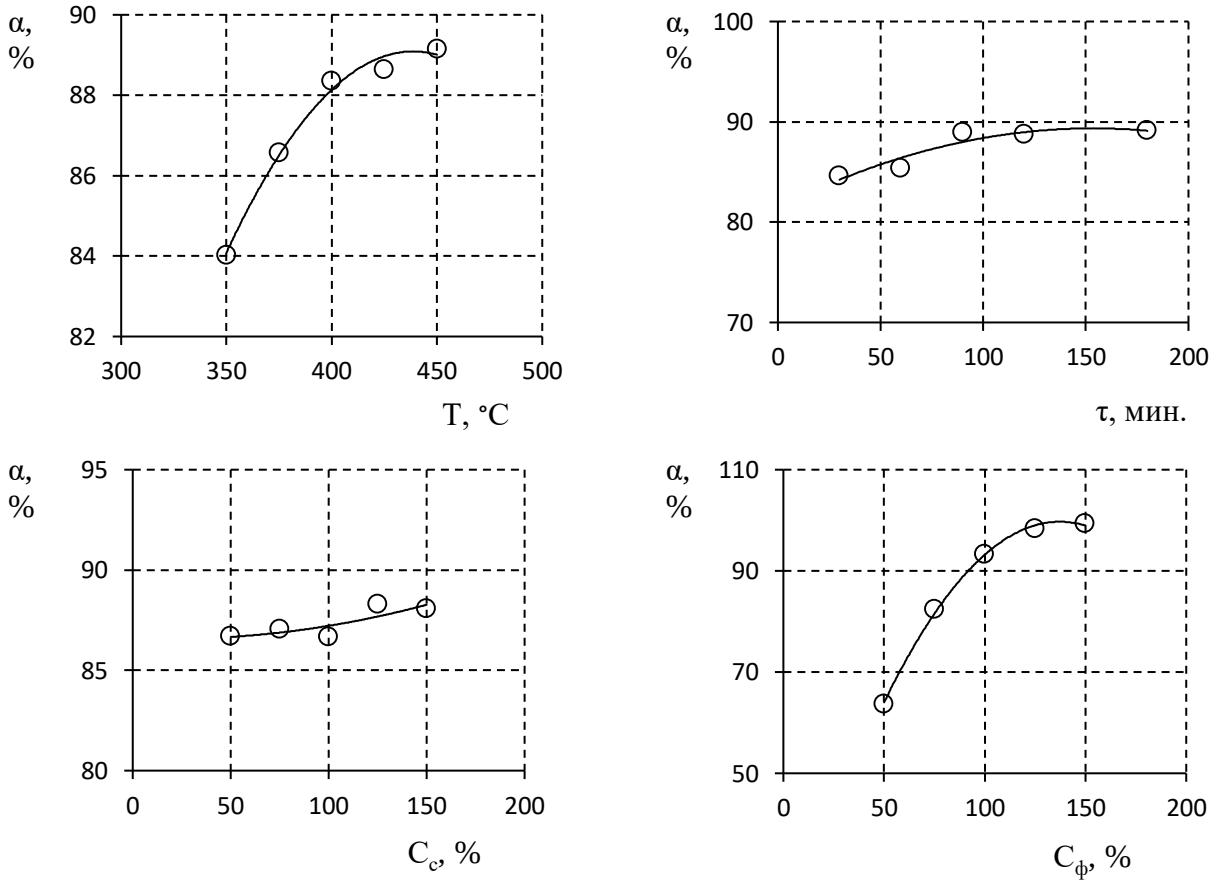


Рисунок 12 – Зависимости вскрытия баритового сырья от факторов спекания

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости вскрытия сырья от исследуемых факторов спекания:

$$\alpha_1 = -6{,}36\cdot10^{-4}T^2 + 0{,}558T - 33{,}30; \quad (41)$$

$$\alpha_2 = -3{,}38\cdot10^{-4}\tau^2 + 0{,}103\tau + 81{,}42; \quad (42)$$

$$\alpha_3 = 8{,}65\cdot10^{-5}C_c^2 - 0{,}003C_c + 86{,}60; \quad (43)$$

$$\alpha_4 = -4{,}7\cdot10^{-3}C_ф^2 + 1{,}287C_c + 11{,}34. \quad (44)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций и определили их средние значения. Результаты расчета приведены в таблице 32. Незначительное отклонение средних расчетных значений функций от общего экспериментального среднего свидетельствует о близком соответствии уравнений точечным графикам.

Таблица 32 – Расчетные значения частных функций по вскрытию баритового сырья

Функция	**Уровни**					**Среднее значение**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	84,09	86,51	88,14	88,97	89,01	87,34
α_2	84,21	86,38	87,95	88,91	89,01	87,29
α_3	86,67	86,86	87,16	87,58	88,10	87,27
α_4	63,94	81,43	93,04	98,78	98,64	87,17

По уравнению (38) определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него по уравнению (39) значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 33.

Таблица 33 – Коэффициент корреляции и его значимость для частных функций по вскрытию баритового сырья

Функция	***R***	t_R	**Значимость**
α_1	0,99	122,48	значима
α_2	0,92	10,35	значима
α_3	0,74	4,93	значима
α_4	0,999	576,76	значима

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наибольшее влияние на степень вскрытия баритового сырья относительно кремния оказывает расход бифторида аммония. Так, обескремнивание сырья растет в среднем на 35% при увеличении расхода бифторида аммония от 50 до 125%. Причем увеличение вскрытия происходит во всем исследуемом интервале.

Все зависимости являются значимыми.

Обобщенное многофакторное уравнение для вскрытия баритового сырья, составленное согласно (40) на основе значимых частных зависимостей, имеет вид

$$\alpha = 1{,}5\cdot10^{-6}(-6{,}36\cdot10^{-4}T^2 + 0{,}558T - 33{,}30)(-3{,}38\cdot10^{-4}\tau^2 + 0{,}103\tau + 81{,}42)\cdot$$
$$\cdot(8{,}65\cdot10^{-5}C_c^2 - 0{,}003C_c + 86{,}60)(-4{,}7\cdot10^{-3}C_ф^2 + 1{,}287C_c + 11{,}34). \quad (45)$$

Данное уравнение представляет собой математическую модель процесса спекания баритового сырья с фторидом и сульфатом аммония относительно вскрытия по кремнию, которая значимо коррелирует с экспериментальными данными (R = 0,989, t_R = 195,95).

На основе данного уравнения можно определить оптимальные условия вскрытия исследуемого баритового сырья по кремнию. В частности, для 100%-го обескремнивания сырья при заданных условиях спекания – температуре 400°С, времени 90 мин., расходе бифторида аммония 100%, оптимальным расходом сульфата аммония будет 77%.

Рекомендуемая технологическая схема фторо- сульфатоаммонийного вскрытия баритового сырья приведена на рисунке 13.

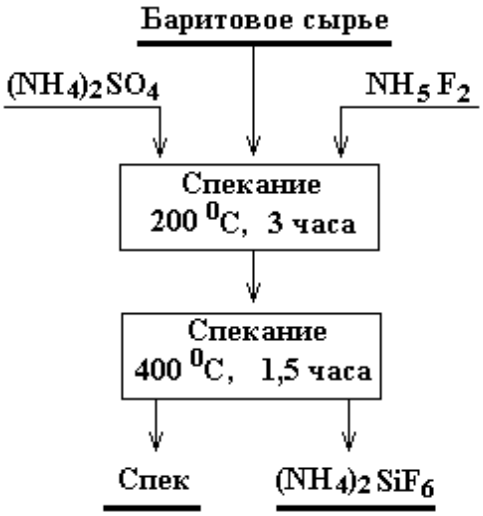


Рисунок 13 – Технологическая схема вскрытия баритового сырья

Таким образом, исследование процесса спекания баритового сырья со вскрывающими реагентами – бифторидом и сульфатом аммония, позволило выявить определяющее влияние условий спекания на вскрытие сырья относительно кремния. Получены частные зависимости вскрытия сырья от температуры, времени спекания и расхода вскрывающих реагентов. На основании частных зависимостей получена математическая модель процесса спекания в виде обобщенного многофакторного уравнения, по которому определены оптимальные условия вскрытия баритового сырья. Разработана схема фторо- сульфатоаммонийного вскрытия баритового сырья [60].

4.3 Разработка схемы выщелачивания баритового продукта

4.3.1 Обзор способов обескремнивания сырья

Гидрохимические процессы прочно вошли в практику комплексной переработки высококремнистого сырья. Основной операцией при этом является вскрытие сырья за счет химического взаимодействия между оксидом кремния, содержащего в сырье, и выщелачивающими реагентами.

Так, применение процесса щелочного автоклавного обескремнивания высококремнистых медных концентратов привело бы к обогащению исходного медного концентрата всеми металлами и серой, устранило бы трудности выплавки меди по самым современным технологическим схемам [61].

Гидрохимический автоклавный способ применяется при получении глинозема из высококремнистого сырья [62]. Сущность его заключается в автоклавном выщелачивании алюмосиликатного сырья крепкими растворами едкого натра в присутствии извести. При этом в раствор переходят алюминат и силикат натрия, затем из раствора осаждается натриево-кальциевый гидросиликат. Условиями образования высокого извлечения глинозема являются большой избыток свободной каустической щелочи в растворе, высокая температура и высокая концентрация щелочного раствора.

Следует отметить, что данные способы обескремнивания при переработке высококремнистого сырья требуют соответствующего аппаратурного оформления и повышенных мер по технике безопасности из-за применения в качестве выщелачивающего реагента концентрированного раствора щелочи и проведения процесса в условиях повышенных температур и давления.

Наиболее эффективными реагентами для вскрытия силикатных основ высококремнистого сырья являются элементный фтор и фтороводород, а также фториды аммония. Однако существует ряд проблем, ограничивающих применение F_2 и HF для этих целей. В частности, использование элементного фтора потребует создания дополнительно производства фтора, что увеличит расходы на производство конечной продукции. Применение HF, так же, как и F_2, приведет к выделению токсичного газа SiF_4, который требует специальных условий работы и утилизации. Поэтому, технологически более выгодно использование фторидов и бифторидов аммония для проведения операции обескремнивания [63].

Нами в работе [64] опробован способ, включающий спекание кремнеземсодержащего материала бифторидом аммония при температуре 200°С и отгонке образующегося гексафторосиликата аммония при температуре 400°С. Отходящий газ, состоящий из $(NH_4)_2SiF_6$, поглощают аммиачной водой, в результате чего образуется кремнезем в виде осадка, который выделяют фильтрованием. После отделения кремнезема раствор выпаривают, твердый остаток, состоящий из смеси фторида и бифторида аммония, прокаливают при температуре 180-200°С с улавливанием выделяющегося аммиака. Получаемый после прокаливания бифторид аммония направляют на спекание очередной партии кремнеземсодержащего материала.

Наиболее рациональным методом обескремнивания кремнеземсодержащего материала является гидрохимический способ [65], по которому кремнеземсодержащий материал, выщелачивают смесью гидродифторида (NH_4HF_2) и фторида (NH_4F) аммония при температуре 100°С в течение 3 ч. Далее хорошо растворимый $(NH4)_2SiF_6$ отделяется путем фильтрования от выпадающего при pH=5,5-6,0 шламового осадка, состоящего из гексафторалюмината ($(NH_4)_3AlF_6$)) и гексафторферрата ($(NH_4)_3FeF_6$) аммония, фторидов кальция, магния и других соединений. Водный раствор $(NH_4)_2SiF_6$ взаимодействует с аммиачной водой при температурах 20–80°С с образованием осадка SiO_2.

Раствор фторида аммония после отделения от осадка выпаривают с целью регенерации гидродифторида аммония.

С целью уменьшения материальных и энергетических затрат в данной работе экспериментально исследован способ гидрохимического выщелачивания высококремнистого материала, в частности, кремнеземсодержащего баритового сырья раствором фторида аммония.

4.3.2 Обескремнивание баритового сырья

Химическое обогащение баритового сырья подразумевает его обескремнивание. Существуют два способа химического обескремнивания. Первый способ заключается в спекании кремнеземсодержащего материала с бифторидом аммония при температуре 200°С и отгонке образующегося гексафторосиликата аммония при температуре 400°С. Другой способ заключается в обработке материала раствором фторида аммония при температуре около 100°С. При этом кремний соединяется с рабочим реагентом также в гексафторосиликат аммония и переходит в раствор. Второй способ отличается от первого меньшей энергоемкостью, проще в аппаратурном оформлении и требует меньшее число технологических операций.

С целью определения эффективности данного способа обескремнивания нами проведены исследования по выщелачиванию баритового сырья растворами фторида аммония по схеме, представленной на рисунке 14.

Процесс выщелачивания баритового сырья можно представить в виде соответствующей математической модели. Для построения этой модели необходимо исследовать влияние различных факторов на процесс выщелачивания с привлечением метода планирования эксперимента [57-58].

Исследования по выщелачиванию проведены на отходах флотационного обогащения барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения – баритовом сырье состава, масс. %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3 – 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2.

Для исследования процесса выщелачивания баритового сырья выбраны три фактора – температура выщелачивания (данный фактор обозначен как Т), время выщелачивания (τ) и процентная концентрация исходного раствора по фториду аммония (С). Пределы изменения факторов представлены в таблице 34.

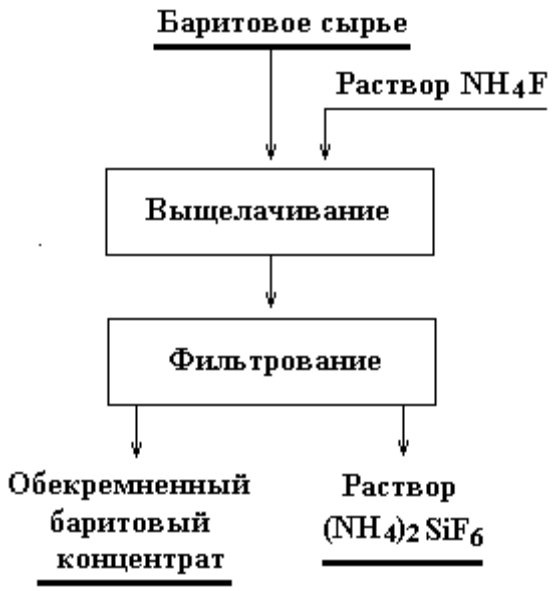


Рисунок 14 – Технологическая схема выщелачивания баритового сырья

Таблица 34 – Факторы и уровни их варьирования для исследования процесса выщелачивания баритового сырья

Фактор	**Уровень**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
T, температура, °C	80	85	90	95	100
τ, время, мин.	30	60	80	100	120
C, концентрация раствора, %	10	20	30	35	40

Для каждого опыта отбирали навеску баритового сырья определенной массы, загружали в термостатированный сосуд из нержавеющей стали с раствором фторида аммония и проводили выщелачивание при заданных условиях с перемешиванием.

По истечении времени выщелачивания вакуумным фильтрованием отделяли твердое от жидкого. Осадок на бумажном фильтре промывали дистиллированной водой. После просушки и взвешивания кек анализировали на содержание кремния химическим методом.

На основе данных химического анализа определяли извлечение кремния α в раствор. Результаты приведены в таблице 35.

Считая за функцию исследования извлечение кремния из баритового сырья в раствор, провели выборку экспериментальных данных по уровням факторов. Выбранные экспериментальные значения частных функций приведены в таблице 36.

Таблица 35 – Влияние факторов выщелачивания баритового сырья на извлечение кремния в раствор

№ опыта	T, °C	τ, мин.	C,%	Извлечение кремния в раствор, %	
				$\alpha_Э$	$\alpha_Р$
1	80	30	10	35,02	37,15
2	80	80	30	40,61	40,09
3	80	60	20	37,80	39,14
4	80	120	40	41,88	41,18
5	80	100	35	42,73	40,68
6	90	30	30	78,06	76,74
7	90	80	20	79,85	80,00
8	90	60	40	86,96	80,09
9	90	120	35	83,52	82,69
10	90	100	10	80,45	79,62
11	85	30	20	57,12	59,68
12	85	80	40	59,26	63,80
13	85	60	35	58,70	62,67
14	85	120	10	61,55	63,07
15	85	100	30	62,11	64,10
16	100	30	40	92,55	93,42
17	100	80	35	96,70	97,99
18	100	60	10	93,12	93,83
19	100	120	30	99,17	99,67
20	100	100	20	97,05	97,85
21	95	30	35	86,20	87,90
22	95	80	10	87,55	89,87
23	95	60	30	86,68	90,82
24	95	120	20	90,21	93,19
25	95	100	40	88,33	93,82

Таблица 36 – Экспериментальные значения частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
α_1	39,61	59,75	81,77	87,79	95,72	72,33
α_2	69,79	72,65	72,79	74,13	75,27	72,33
α_3	71,54	72,41	73,33	73,57	73,80	72,33

По экспериментальным значениям функций построили точечные графики частных зависимостей извлечения кремния в раствор от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 15.

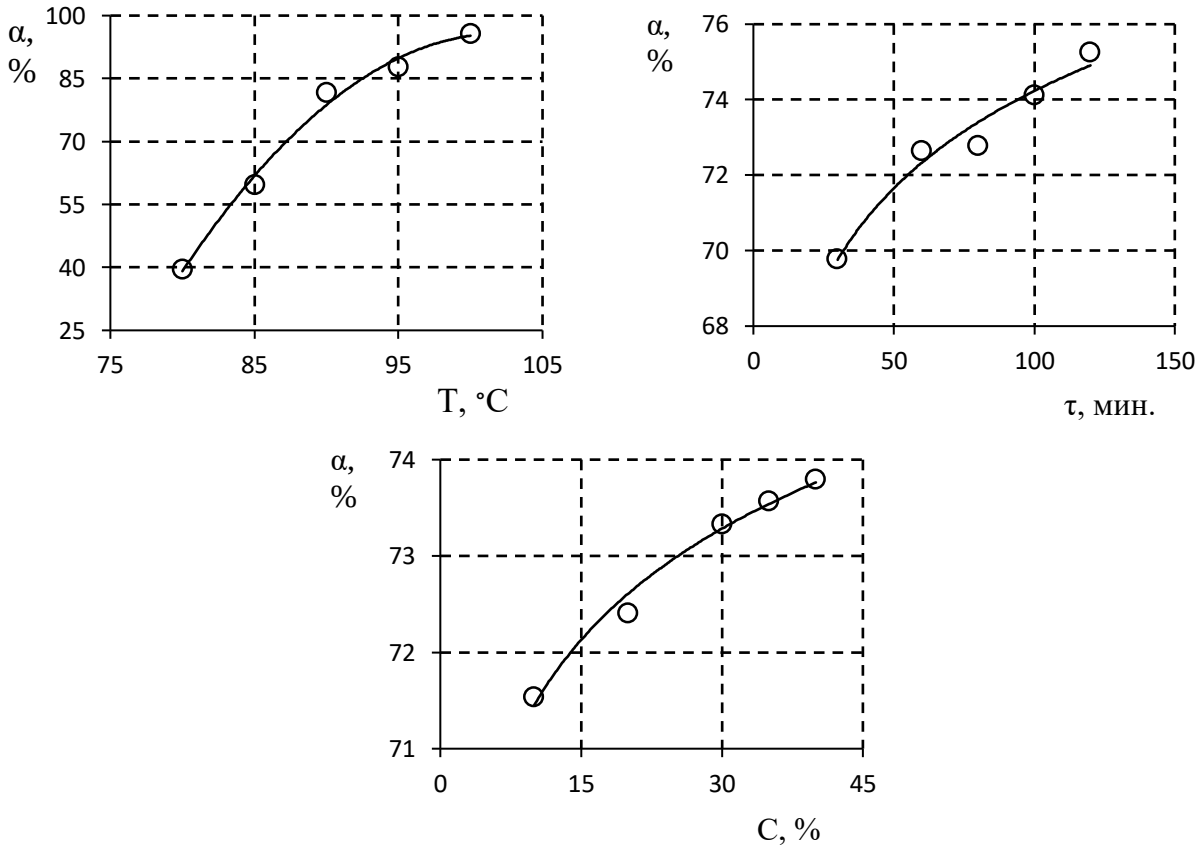


Рисунок 15 – Зависимости извлечения кремния в раствор

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости извлечения кремния в раствор от исследуемых факторов выщелачивания:

$$\alpha_1 = -0{,}1155T^2 + 23{,}59T - 1109{,}0, \qquad (46)$$

$$\alpha_2 = 3{,}716\ln(\tau) + 57{,}11, \quad (47)$$

$$\alpha_3 = 1{,}666\ln(C) + 67{,}61. \quad (48)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций и определили их средние значения. Результаты расчета приведены в таблице 37. Незначительное отклонение средних расчетных значений функций от общего экспериментального среднего свидетельствует о близком соответствии уравнений точечным графикам.

Таблица 37 – Расчетные значения частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	**Уровни**					**Среднее значение**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	39,00	61,66	78,55	89,66	95,00	72,77
α_2	69,75	72,32	73,39	74,22	74,90	72,92
α_3	71,45	72,60	73,28	73,53	73,76	72,92

Затем определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 38.

Таблица 38 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций по извлечению кремния в раствор

Функция	R	t_R	**Значимость функции**
α_1	0,99	145,9	значима
α_2	0,98	38,5	значима
α_3	0,99	137,7	значима

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наибольшее влияние на степень извлечения кремния в раствор оказывает температура выщелачивания. Так, извлечение возрастает в среднем на 56% при увеличении температуры от 80 до 100°С. Увеличение извлечения происходит во всем исследуемом интервале, стремясь к насыщению.

Аналогична зависимость извлечения кремния от времени выщелачивания и от концентрации фторида аммония. Однако они оказывают заметно меньшее влияние – в исследуемых интервалах времени и концентрации рост извлечения кремния составляет в среднем 5 и 2%, соответственно.

Обобщенное многофакторное уравнение для извлечения кремния в раствор, составленное на основе значимых частных зависимостей, имеет вид:

$$\alpha = (-0{,}1155T^2 + 23{,}59T - 1109{,}0)(3{,}716\ln(\tau) + \\ + 57{,}11)(1{,}666\ln(C) + 67{,}61)72{,}33^{-2}. \quad (49)$$

Данное уравнение представляет собой математическую модель процесса извлечения кремния из баритового сырья выщелачиванием раствором фторида аммония. На адекватность этой модели указывают результаты (таблица 29), которые значимо коррелируют с экспериментальными данными (R = 0,99, t_R = 236,4).

Согласно полученной модели при температуре 95°С, концентрации раствора фторида аммония 25% и продолжительности процесса выщелачивания баритового сырья 80 мин. можно ожидать полного извлечения кремния в раствор.

Таким образом, исследования процесса выщелачивания баритового сырья позволили получить частные зависимости извлечения кремния в раствор от температуры, времени выщелачивания и концентрации раствора. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия выщелачивания. Получены жидкий продукт – раствор гексафторосиликата аммония, и твердый продукт – обогащенный химическим методом обескремненный баритовый концентрат.

4.4 Разработка схемы термохимического способа получения оксидакремния

Для получения оксида кремния из баритового сырья был рассмотрен термохимический способ. Термохимический способ предусматривает обработку сырья реагентами сухим способом в печи до 400°С. Данный способ является более производительным, но и более энергоемким.

Термохимический способ получения оксида кремния включает следующие стадии – спекание баритового сырья с бифторидом и сульфатом аммония, улавливание и растворение в воде возгонов гексафторосиликата аммония (ГФСА), разложение ГФСА аммиаком, выделение осадка и его прокаливание. Схема представлена на рисунке 16.

Процесс образования ГФСА можно представить в общем виде:

$$SiO_2 + 3NH_5F_2 = (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O. \quad (50)$$

Он протекает в несколько стадий. На первой стадии весь бифторид аммония с частью оксида кремния образует гептафторосиликат аммония:

$$2SiO_2 + 7NH_5F_2 = 2(NH_4)_3SiF_7 + NH_3 + 4H_2O, \quad (51)$$

который затем разлагается до гексафторосиликата аммония:

$$(NH_4)_3SiF_7 = (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + HF. \quad (52)$$

Выделяющиеся фтороводород и аммиак взаимодействуют с остатками оксида кремния:

$$SiO_2 + 6HF + 2NH_3 = (NH_4)_2SiF_6 + 2H_2O. \qquad (53)$$

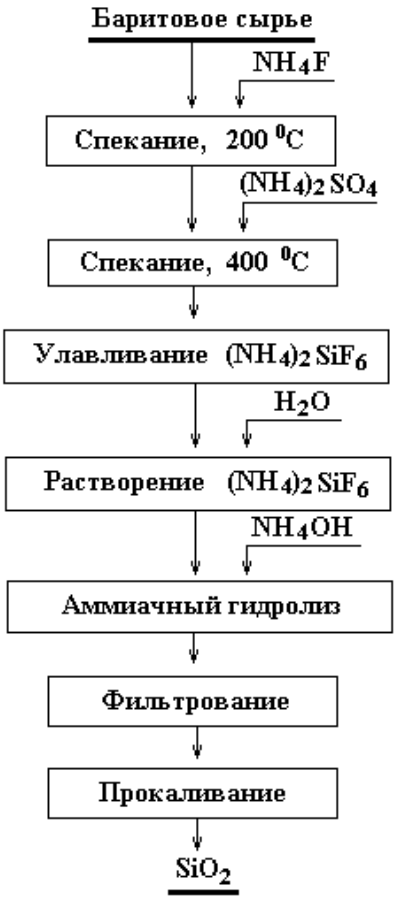


Рисунок 16 – Технологическая схема получения оксида кремния из баритового сырья термохимическим способом

Скорость взаимодействия на первой стадии процесса является наибольшей. Самой медленной стадией является реакция (49). Вероятно, это обусловлено тем, что температурный максимум данного взаимодействия лежит выше 200°С [66].

На первую стадию должно приходиться около 72% изменения массы, что согласуется с экспериментальными данными по изменению массы взаимодействующей системы (рисунок 17).

Исследованиями по спеканию баритового сырья со вскрывающими реагентами [62] определены оптимальные условия перевода производных кремния в газовую фазу в виде ГФСА: температура спекания с бифторидом аммония 200°С при продолжительности 180 мин.; температура спекания с сульфатом аммония 400°С при продолжительности 90 мин.; расход бифторида аммония 100% относительно стехиометрии реакции с оксидом кремния; расход

сульфата аммония 77% относительно стехиометрии реакции с оксидом алюминия.

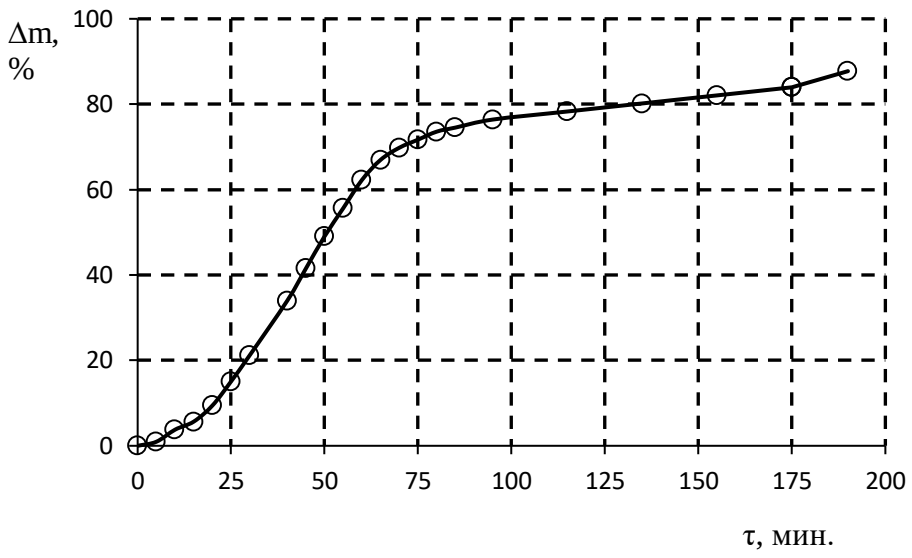
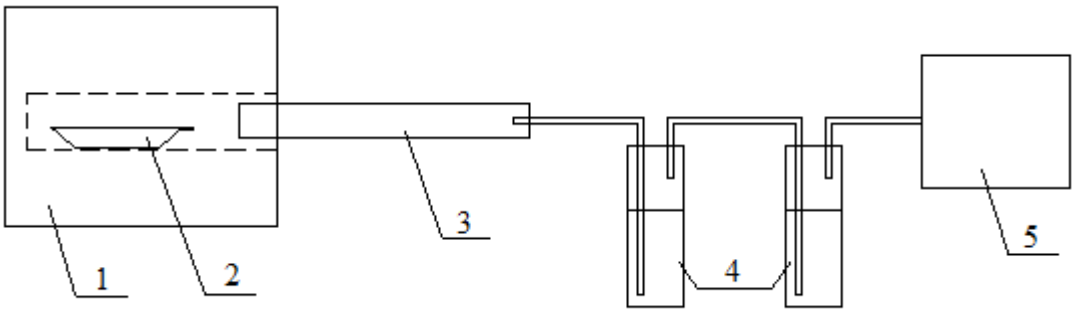


Рисунок 17 – Кинетика образования ГФСА

С целью определения качества получаемого оксида кремния была проведена обработка баритового сырья по схеме, приведенной на рисунке 13.

Использовали баритовое сырье состава, мас. %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3 – 5,3; *Fe* – 4,6; *S* – 6,8; *Zn* – 0,6; *Pb* – 0,5; *Cu* – 0,2. Готовили навеску сырья определенной массы и смешивали с соответствующим количеством бифторида аммония – 100% к стехиометрическому количеству необходимому для связывания кремния в ГФСА. Смесь загружали в лодочку и помещали в лабораторную трубчатую электрическую печь. Спекание проводили при температуре 200°С и времени 3 часа. Схема лабораторной установки для спекания баритового сырья и сбора гексафторосиликата аммония приведена на рисунке 18.



1 – электрическая печь; 2 - лодочка с баритовым сырьем и реагентом;
3 – трубка для конденсации гексафторосиликата аммония;
4 – промывные склянки для улавливания аммиака; 5 - насос

Рисунок 18 – Схема лабораторной установки получения гексафторосиликата аммония из баритового сырья

По истечении времени лодочку с содержимым вынимали из печи, охлаждали. Охлажденный спек измельчали и смешивали с соответствующим количеством сульфата аммония – 77% к стехиометрическому количеству необходимому для связывания алюминия и железа сырья в аммонийные сульфаты. Смесь снова загружали в лодочку и помещали в лабораторную трубчатую электрическую печь. Спекание проводили при температуре 400°С и времени 90 минут.

Возгоны ГФСА улавливали в трубчатом конденсаторе. Для этого в конденсаторе создавали вакуум насосом.

После спекания уловленные возгоны ГФСА растворили в воде и обработали 10%-ным раствором аммиака. Аммиачный гидролиз гексафторосиликата аммония проводили при перемешивании.

На рисунке 19 показано изменение pH раствора в процессе аммиачного гидролиза гексафторосиликата аммония. Превращение ГФСА в оксид кремния в виде кремниевого геля происходит в интервале pH 5-8:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH + (n\text{-}2)H_2O = SiO_2{\cdot}nH_2O + 6NH_4F. \quad (54)$$

До pH 5 протекает процесс нейтрализации гидрофторида аммония:

$$NH_4HF_2 + NH_4OH = 6NH_4F + H_2O, \quad (55)$$

присутствие, которого в ГФСА в виде примеси обусловлено сублимацией, протекаемой совместно с ГФСА.

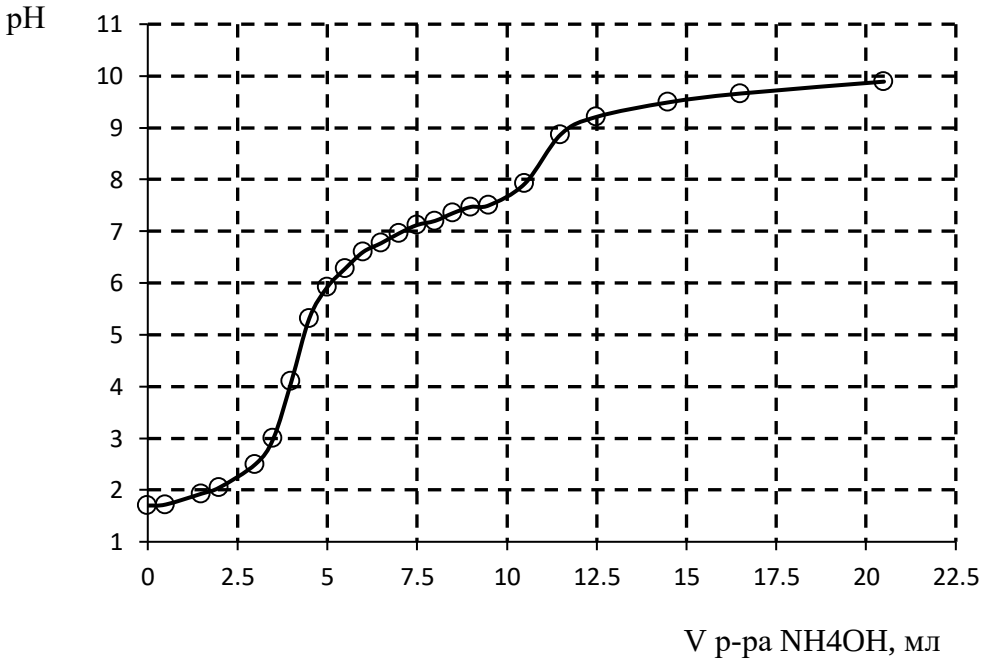


Рисунок 19 – Кривая титрования раствора ГФСА аммиаком

Выделившийся кремниевый гель отделили вакуумным фильтрованием с промыванием дистиллированной водой. Осадок просушили и прокалили при температуре 850°С в течение 30 мин. После прокаливания продукт взвесили. Его выход составил 98,2%.

В результате получен кремниевый продукт – оксид кремния, который по химическому составу (таблица 39) удовлетворяет требованиям [67], предъявляемым к высокосортной «белой саже».

Таблица 39 – Содержание примесей в кремниевом продукте, полученном термохимическим способом из баритового сырья

Компонент	**Содержание, %**	**Компонент**	**Содержание, %**
CaO	0,120	Na_2O	0,012
Al_2O_3	0,083	K_2O	0,009
MgO	0,065	Zn	0,0001
Fe_2O_3	0,031	Pb	0,0001

Наличие примесей в оксиде кремния обусловлено механическим загрязнением продукта в процессе эксперимента и его очистки [68].

4.5 Выбор схемы и реагентов для флотации. Определение оптимальных условий флотации с привлечением метода планирования эксперимента

С целью определения эффективности применения флотационного метода обогащения без предварительного обескремнивания были проведены исследования на исходном баритовом сырье состава, масс., %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3– 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2.

Были рассмотрены 3 флотационные схемы с открытым циклом:

– простая схема флотации с использованием бутилового ксантогената калия в качестве собирателя для минералов цветных металлов и вспенивателя Т-92;

– простая схема флотации с теми же реагентами и дополнительно с известью;

– коллективно-селективной схема флотации;

Кроме того, была опробована схема коллективной флотации на обескремненном баритовом сырье.

Для каждого опыта готовили навеску баритового сырья массой 100 г измельченного до содержания 80% частиц класса -0,071 мм, которую смешивали во флотационной камере объемом 0,5 литра флотационной машины ФМЛ-1 с водой до отношения Т:Ж = 1:5. Затем подавали собиратель с агитацией в 1 мин. и вспениватель также с агитацией в 1 мин. Время основной флотации 10 мин., контрольной – 5 мин. Продукты флотации анализировали химическим методом. На основе данных химического анализа определяли извлечение исследуемых компонентов в продукты флотации.

4.5.1 Флотация баритового сырья по простой схеме

Простая схема флотации баритового сырья в открытом цикле представлена на рисунке 20.

Рисунок 20 – Простая схема флотации баритового сырья

По данной схеме проведено 3 эксперимента. Варьировали расход собирателя – 100 г/т в первом опыте, 200 г/т во втором и в третьем 400 г/т. Результаты флотационных экспериментов представлены в таблицах 40-43.

Таблица 40 – Показатели флотации баритового сырья по меди

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *Cu* в продукте, %**	**Извлечение *Cu* в продукт, %**
1	концентрат	14,56	0,82	59,9
	промпродукт	2,92	0,41	6,0
	хвосты	82,52	0,08	34,1
2	концентрат	13,24	0,90	59,0
	промпродукт	3,20	0,48	7,5
	хвосты	83,66	0,08	33,5
3	концентрат	12,07	0,92	55,8
	промпродукт	4,79	0,60	14,4
	хвосты	83,14	0,07	29,8

Таблица 41 – Показатели флотации баритового сырья по цинку

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *Zn* в продукте, %**	**Извлечение *Zn* в продукт, %**
1	2	3	4	5
1	концентрат	14,56	2,45	59,36
	промпродукт	2,92	0,90	4,36

Продолжение таблицы 41

1	2	3	4	5
	хвосты	82,52	0,26	36,28
2	концентрат	13,24	2,70	58,97
	промпродукт	3,20	0,93	4,98
	хвосты	83,66	0,26	36,05
3	концентрат	12,07	2,84	57,12
	промпродукт	4,79	1,53	12,25
	хвосты	83,14	0,22	30,63

Таблица 42 – Показатели флотации баритового сырья по свинцу

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *Pb* в продукте, %**	**Извлечение *Pb* в продукт, %**
1	2	3	4	5
1	концентрат	14,56	1,25	36,3
	промпродукт	2,92	0,67	3,9
	хвосты	82,52	0,36	59,8
2	концентрат	13,24	1,35	35,8
	промпродукт	3,20	0,87	5,6
	хвосты	83,66	0,35	58,6
3	концентрат	12,07	1,33	32,2
	промпродукт	4,79	1,51	14,5
	хвосты	83,14	0,32	53,3

Таблица 43 – Показатели флотации баритового сырья по бариту

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *$BaSO_4$* в продукте, %**	**Извлечение *$BaSO_4$* в продукт, %**
1	концентрат	14,56	18,02	7,09
	промпродукт	2,92	36,62	2,89
	хвосты	82,52	40,36	90,02
2	концентрат	13,24	18,99	6,74
	промпродукт	3,20	30,54	2,64
	хвосты	83,66	40,08	90,62
3	концентрат	12,07	16,55	5,40
	промпродукт	4,79	15,68	2,03
	хвосты	83,14	41,20	92,57

Достигнуто максимальное извлечение по меди 70,2%, цинку 69,37%, свинцу 46,7%. При этом флотационные хвосты, как баритовые концентраты, являются низкокачественными с содержанием барита не выше 41,2%.

4.5.2 Флотация баритового сырья по простой схеме с известью

Простая схема флотации баритового сырья с известью в открытом цикле представлена на рисунке 21.

По данной схеме проведено 3 эксперимента с одинаковым расходом оксида кальция 300 г/т. Варьировали расход собирателя – 25 г/т в первом опыте, 50 г/т во втором и в третьем 100 г/т. Результаты флотационных экспериментов представлены в таблицах 44-47.

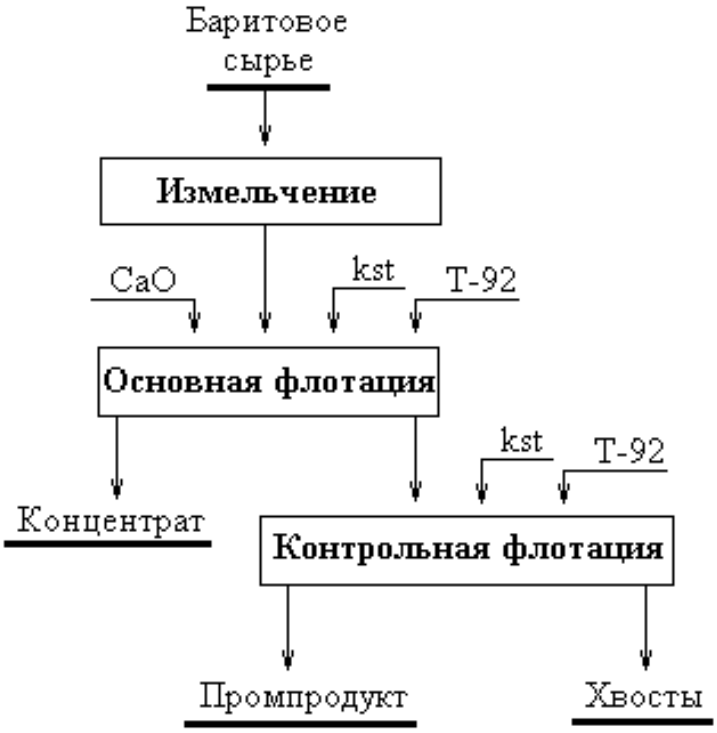


Рисунок 21 – Простая схема флотации баритового сырья с известью

Таблица 44 – Показатели флотации баритового сырья с известью по меди

№ опыта	Продукт	Выход продукта, %	Содержание *Cu* в продукте, %	Извлечение *Cu* в продукт, %
1	2	3	4	5
1	концентрат	6,48	1,19	38,5
	промпродукт	4,17	0,74	15,4
	хвосты	89,35	0,10	46,1
2	концентрат	9,36	1,08	50,5
	промпродукт	3,60	0,55	10,0
	хвосты	87,04	0,09	39,5

Продолжение таблицы 44

1	2	3	4	5
3	концентрат	8,78	1,19	52,1
	промпродукт	3,10	0,59	9,2
	хвосты	88,12	0,09	38,7

Таблица 45 – Показатели флотации баритового сырья с известью по цинку

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *Zn* в продукте, %**	**Извлечение *Zn* в продукт, %**
1	2	3	4	5
1	концентрат	6,48	3,70	40,01
	промпродукт	4,17	1,46	10,12
	хвосты	89,35	0,33	49,87
2	концентрат	9,36	3,29	51,26
	промпродукт	3,60	0,72	4,31
	хвосты	87,04	0,31	44,43
3	концентрат	8,78	3,60	52,65
	промпродукт	3,10	0,82	4,25
	хвосты	88,12	0,29	43,10

Таблица 46 – Показатели флотации баритового сырья с известью по свинцу

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание *Pb* в продукте, %**	**Извлечение *Pb* в продукт, %**
1	концентрат	6,48	2,58	33,46
	промпродукт	4,17	0,81	6,80
	хвосты	89,35	0,33	59,74
2	концентрат	9,36	2,05	38,45
	промпродукт	3,60	1,04	7,50
	хвосты	87,04	0,31	54,05
3	концентрат	8,78	2,23	39,11
	промпродукт	3,10	1,29	8,01
	хвосты	88,12	0,30	52,88

Таблица 47 – Показатели флотации баритового сырья с известью по бариту

№ опыта	**Продукт**	**Выход продукта, %**	**Содержание $BaSO_4$ в продукте, %**	**Извлечение $BaSO_4$ в продукт, %**
1	2	3	4	5
1	концентрат	6,48	29,41	5,15
	промпродукт	4,17	39,84	4,49
	хвосты	89,35	37,42	90,36
2	концентрат	9,36	18,97	4,80
	промпродукт	3,60	32,17	3,13
	хвосты	87,04	39,14	92,07

Продолжение таблицы 47

1	2	3	4	5
3	концентрат	8,78	20,06	4,76
	промпродукт	3,10	26,85	2,25
	хвосты	88,12	39,04	92,99

Достигнуто максимальное извлечение по меди 61,3%, цинку 56,9%, свинцу 47,1%. При этом качество баритового концентрата осталось на низком уровне – 39,14%.

4.5.3 Флотация баритового сырья по коллективно-селективной схеме

Коллективно-селективная схема флотации баритового сырья представлена на рисунке 22.

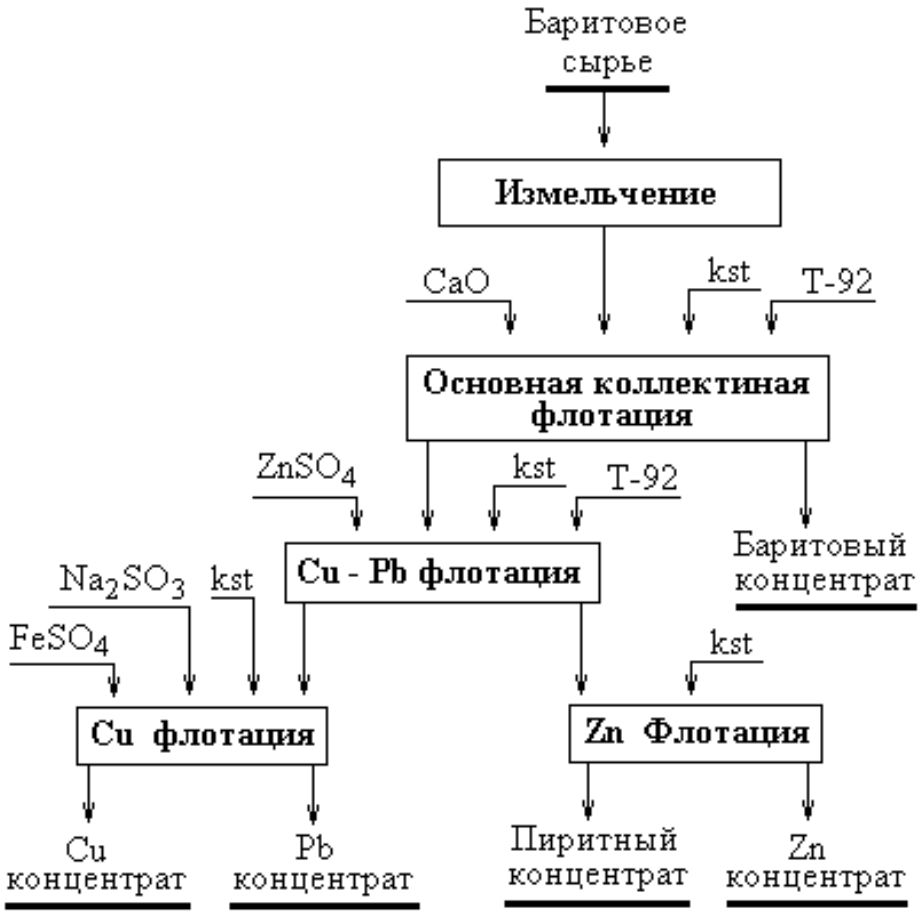


Рисунок 22 – Схема коллективно-селективной флотации баритового сырья

По данной схеме проведен 1 эксперимент. Общий расход собирателя – 70 г/т, вспенивателя 115 г/т, оксида кальция 1500 г/т, сульфита натрия 20 г/т, сульфата цинка 160 г/т, сульфата железа 46 г/т. Результаты эксперимента представлены в таблицах 48-51.

Таблица 48 – Показатели коллективно-селективной флотации баритового сырья по меди

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Cu* в продукте, %**	**Извлечение *Cu* в продукт, %**
Cu концентрат	1,55	7,55	58,63
Pb концентрат	3,97	0,20	4,02
Zn концентрат	3,12	0,04	0,58
FeS_2 концентрат	24,74	0,04	5,45
$BaSO_4$ концентрат	66,62	0,09	31,32

Таблица 49 – Показатели коллективно-селективной флотации баритового сырья по цинку

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Zn* в продукте, %**	**Извлечение *Zn* в продукт, %**
Cu концентрат	1,55	0,99	2,56
Pb концентрат	3,97	1,25	8,25
Zn концентрат	3,12	9,81	50,98
FeS_2 концентрат	24,74	0,04	1,67
$BaSO_4$ концентрат	66,62	0,33	36,54

Таблица 50 – Показатели коллективно-селективной флотации баритового сырья по свинцу

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Pb* в продукте, %**	**Извлечение *Pb* в продукт, %**
Cu концентрат	1,55	0,78	2,42
Pb концентрат	3,97	5,71	45,31
Zn концентрат	3,12	0,17	1,05
FeS_2 концентрат	24,74	0,03	1,32
$BaSO_4$ концентрат	66,62	0,37	49,90

Таблица 51 – Показатели коллективно-селективной флотации баритового сырья по бариту

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание $BaSO_4$ в продукте, %**	**Извлечение $BaSO_4$ в продукт, %**
Cu концентрат	1,55	28,41	1,19
Pb концентрат	3,97	29,36	3,15
Zn концентрат	3,12	20,40	1,72
FeS_2 концентрат	24,74	31,60	21,13
$BaSO_4$ концентрат	66,62	40,44	72,81

Извлечение в одноименный концентрат составило меди 58,63%, цинка 50,98%, свинца 45,31%. Качество баритового концентрата осталось также на низком уровне – 40,44% [69].

4.5.4 Коллективная флотация обескремненного баритового сырья

Обескремненный баритовый продукт состава, масс. %: SiO_2 – 1,9; $BaSO_4$– 67,3; *Fe* – 8,4; *Zn* – 1,09; *Pb* – 0,91; *Cu* – 0,36, получен при выщелачивании баритового сырья раствором фторида аммония.

Схема коллективной флотации обескремненного баритового сырья представлена на рисунке 23.

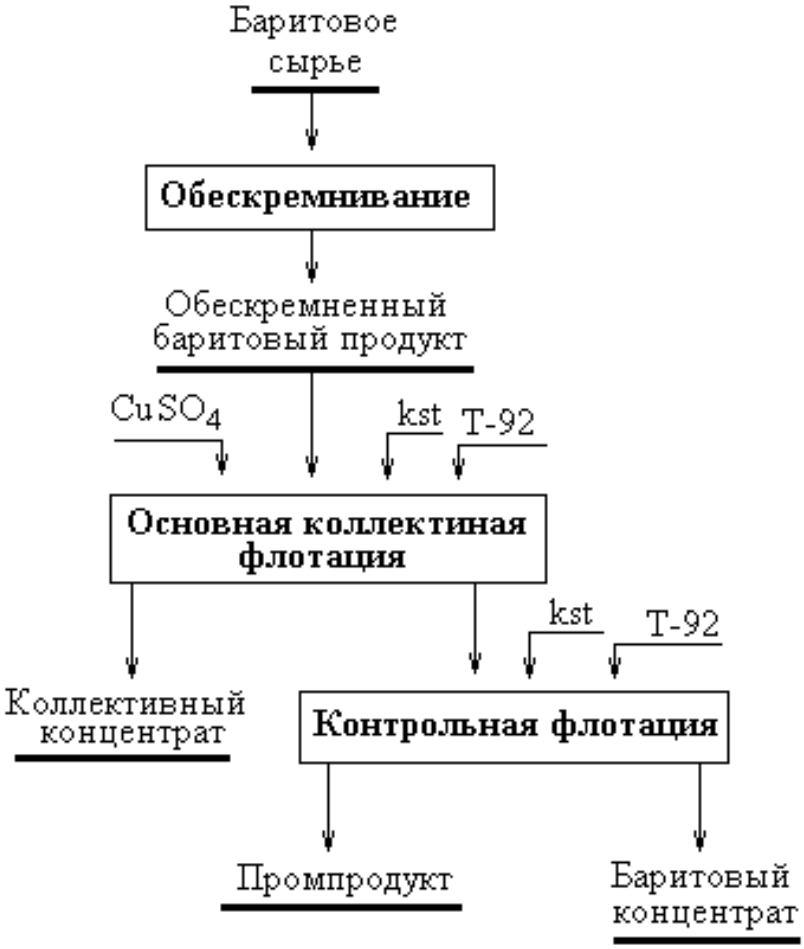


Рисунок 23 – Схема коллективной флотации обескремненного баритового сырья

По данной схеме проведен 1 эксперимент. Расход собирателя 200 г/т, вспенивателя 100 г/т, сульфата меди 100 г/т. Результаты эксперимента представлены в таблицах 52-56.

Таблица 52 – Показатели флотации баритового сырья по меди

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Cu* в продукте, %**	**Извлечение *Cu* в продукт, %**
концентрат	11,41	2,73	85,50
промпродукт	5,96	0,76	12,43
хвосты	82,63	0,09	2,07

Таблица 53 – Показатели флотации баритового сырья по цинку

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Zn* в продукте, %**	**Извлечение *Zn* в продукт, %**
концентрат	11,41	7,70	80,50
промпродукт	5,96	3,05	16,67
хвосты	82,63	0,04	2,83

Таблица 54 – Показатели флотации баритового сырья по свинцу

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Pb* в продукте, %**	**Извлечение *Pb* в продукт, %**
концентрат	11,41	6,45	81,0
промпродукт	5,96	2,41	15,8
хвосты	82,63	0,03	3,2

Таблица 55 – Показатели флотации баритового сырья по железу

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание *Fe* в продукте, %**	**Извлечение *Fe* в продукт, %**
концентрат	11,41	34,66	47,28
промпродукт	5,96	11,75	8,37
хвосты	82,63	4,49	44,35

Таблица 56 – Показатели флотации баритового сырья по бариту

Продукт	**Выход продукта, %**	**Содержание $BaSO_4$ в продукте, %**	**Извлечение $BaSO_4$ в продукт, %**
концентрат	11,41	2,50	0,42
промпродукт	5,96	62,28	5,52
хвосты	82,63	76,58	94,06

Получены удовлетворительные результаты по извлечению в коллективный концентрат меди, цинка и свинца. Железо только на 55,65% перешло в

концентрат, что обусловлено присутствием окисленной формы железа, которая при данных условиях не флотируется.

Качество баритового концентрата значительно повысилось, достигнув уровня 76,58%.

Следует рассмотреть возможность достижения максимальных показателей по извлечению цветных металлов в коллективный концентрат за счет оптимизации условий флотации обескремненного баритового сырья.

4.5.5 Выбор условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья

С целью определения оптимальных условий коллективной флотации были проведены исследования на обескремненном баритовом продукте по схеме, представленной на рисунке 20.

Исследования проведены с привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента [57-58].

Исследовали влияние на извлечение цветных металлов из обескремненного баритового продукта во флотационный концентрат трех факторов – расходов активатора (медного купороса) и собирателя (бутилового ксантогената калия), времени агитации пульпы с медным купоросом. Пределы изменения факторов представлены в таблице 57.

Таблица 57 – Факторы и уровни их варьирования для исследования процесса флотации руды

Фактор	**Уровень**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Расход медного купороса, А, г/т	50	100	150	200	300
Время агитации с медным купоросом, τ, мин.	1	2	3	4	5
Расход собирателя, k, г/т	50	100	200	300	400

Для каждого опыта готовили навеску баритового продукта, которую смешивали во флотационной камере с водой до отношения Т:Ж = 1:4. В камеру подавали заданное количество медного купороса и агитировали в течение заданного времени. Затем подавали собиратель с агитацией в 1 мин. и вспениватель Т-92 также с агитацией в 1 мин.

Флотацию проводили во флотационной машине ФМЛ-1 с объемом камеры 0,1 литра. Время основной флотации – 10 мин., контрольной – 5 мин. Продукты флотации анализировали химическим методом. На основе данных химического анализа определяли извлечение α компонента в продукты флотации. В качестве исследуемого компонента была выбрана медь. Результаты приведены в таблице 58.

Считая за функцию исследования извлечение меди во флотационный концентрат, провели выборку экспериментальных данных по уровням

факторов. Выбранные экспериментальные значения частных функций приведены в таблице 59.

По экспериментальным данным построили точечные графики частных зависимостей флотации баритового продукта от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 24.

Таблица 58 – Влияние факторов на извлечение меди в коллективный концентрат при флотации обескремненного баритового продукта

№ опыта	Исследуемые факторы			Извлечение меди в концентрат, *α*, %	
	***A*, г/т**	**τ, мин.**	***k*, г/т**	**экспериментальное**	**расчетное**
1	2	3	4	5	6
1	50	1	50	80,03	80,69
2	50	3	200	90,26	90,12
3	50	2	100	85,92	86,05
4	50	5	400	94,03	94,82
5	50	4	300	92,96	92,80
6	150	1	200	89,57	87,72
7	150	3	100	92,23	91,35
8	150	2	400	94,32	93,44
9	150	5	300	98,71	97,45
10	150	4	50	92,22	90,65
11	100	1	100	85,40	84,96
12	100	3	400	94,49	94,79
13	100	2	300	91,86	91,77
14	100	5	50	90,83	90,97
15	100	4	200	94,62	94,18
16	300	1	400	82,00	82,02
17	300	3	300	87,37	86,60
18	300	2	50	79,32	79,70
19	300	5	200	88,57	87,92
20	300	4	100	85,79	84,85
21	200	1	300	87,29	88,00
22	200	3	50	87,24	88,32
23	200	2	200	89,47	90,45
24	200	5	100	92,15	93,03
25	200	4	400	94,80	96,20
Среднее				89,66	89,55

Таблица 59 – Экспериментальные значения частных функций по флотации баритового продукта

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
α_1	88,64	91,44	93,41	90,19	84,61	89,66
α_2	84,86	88,18	90,32	92,08	92,86	89,66
α_3	85,93	88,30	90,50	91,64	91,93	89,66

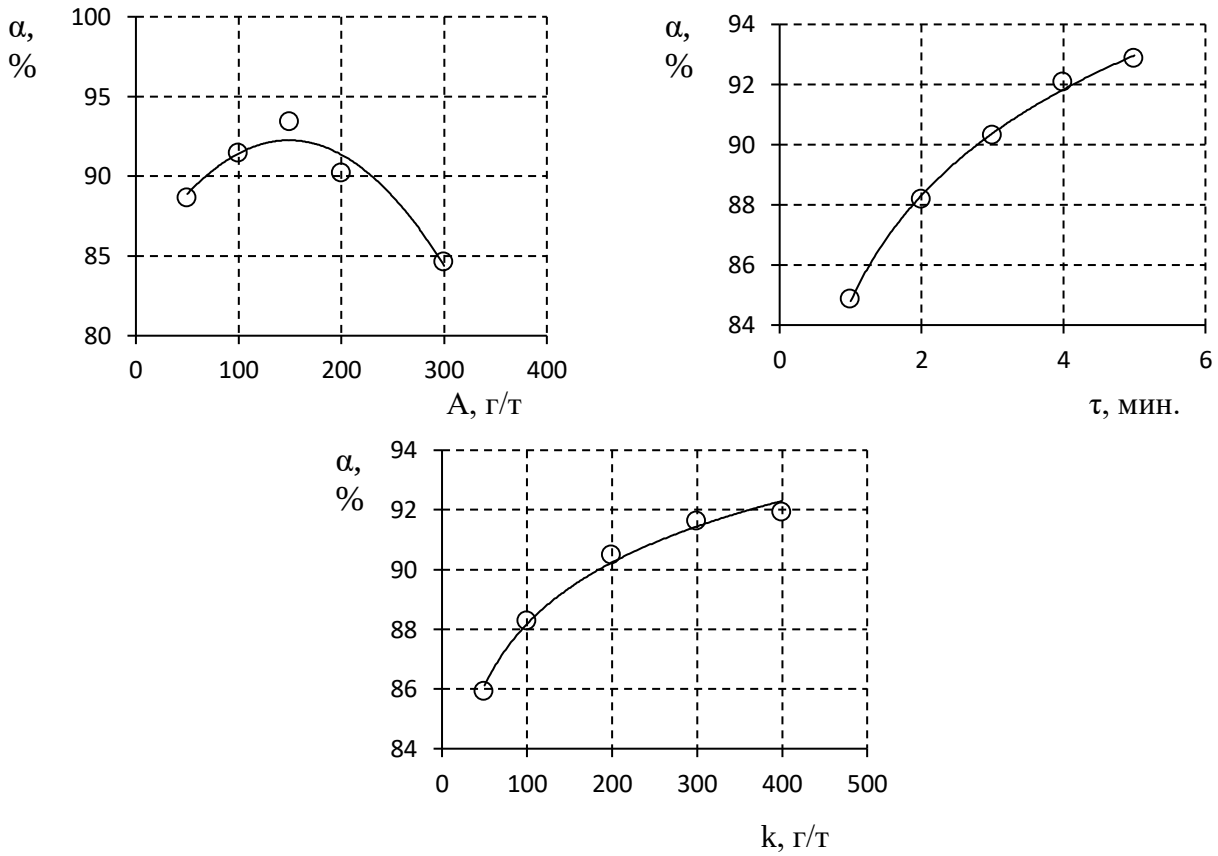


Рисунок 24 – Зависимости извлечения меди во флотационный концентрат

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости извлечения меди в концентрат от исследуемых факторов:

$$\alpha_1 = -34{,}39 \cdot 10^{-5} A^2 + 0{,}102A + 84{,}60, \quad (56)$$

$$\alpha_2 = 5{,}078\ln(\tau) + 84{,}79, \quad (57)$$

$$\alpha_3 = 2{,}974\ln(k) + 74{,}48. \quad (58)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций. Результаты расчета приведены в таблице 60.

Затем определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 61.

Согласно частным зависимостям оптимальными условиями коллективной флотации обескремненного баритового продукта являются расход медного купороса 150 г/т, время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин., расход собирателя 400 г/т. Расчет по уравнению (53) при данных оптимальных условиях показал, что извлечение меди в коллективный концентрат составит 98,4%.

Таблица 60 – Расчетные значения частных функций по флотации баритового продукта

Функция	**Уровни**					**Среднее значение**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	88,84	91,36	92,16	91,24	84,25	89,57
α_2	84,79	88,31	90,37	91,83	92,96	89,65
α_3	86,11	88,17	90,24	91,44	92,30	89,65

Таблица 61 – Коэффициент корреляции и его значимость для частных функций по флотации баритового продукта

Функция	R	t_R	**Значимость функции**
α_1	0,956	19,2	значима
α_2	0,998	557,6	значима
α_3	0,992	112,3	значима

Обобщенное многофакторное уравнение для флотации баритового продукта, составленное на основе значимых частных зависимостей, имеет вид

$$\alpha = (-34{,}39\cdot10^{-5}A^2 + 0{,}102A + 84{,}60)(5{,}078\ln(\tau) + \\ + 84{,}79)(2{,}974\ln(k) + 74{,}48)/89{,}66^2. \qquad (59)$$

Данное уравнение представляет собой математическую модель процесса коллективной флотации обескремненного баритового продукта. На адекватность этой модели указывают результаты (таблица 45), которые значимо коррелируют с экспериментальными данными (R = 0,98, t_R = 105,7).

По методике, представленной в работе [70-71] анализ частных зависимости показал, что при расходе МСР 50% по отношению к окисленной меди, содержащей в исходной руде и агитации пульпы с МСР в течение 4 мин достигается максимальное извлечение меди во флотоконцентрат.

Частная зависимость извлечения меди от расхода флотореагента показывает, что после насыщения минеральной поверхности ионами и молекулами собирателя извлечение меди перестает расти. Оптимальный расход составляет 200 г/т.

Полученное обобщенное многофакторное уравнение для флотации руды, составленное на основе значимых частных зависимостей представляет собой математическую модель процесса флотации окисленной медной руды с предварительной сульфидизацией модифицированным сульфидирующим реагентом. По этой модели можно рекомендовать оптимальные условия проведения флотации: 50% МСР по отношению к окисленной меди, содержащей во флотируемой руде, 4 мин. агитации пульпы с МСР и 200 г/т реагента-собирателя. При данных условиях извлечение меди составило 85,12 %, расчетное 85,23%.

Коллективная флотация обескремненного баритового продукта при оптимальных условиях показал, что цветные металлы извлекаются при оптимальных условиях на уровне 98%.

4.6 Выводы по четвертому разделу

С использованием метода планирования эксперимента проведено водное выщелачивание баритового сырья в присутствии фторида аммония. Получена математическая модель процесса, по которой определены оптимальные условия выщелачивания баритового сырья: температура 95°С; время 80 мин. и концентрация исходного раствора фторида аммония 25%.

Разработана технологическая схема выщелачивания баритового сырья. Получен раствор, в котором сконцентрирован кремний в виде гексафторосиликата аммония. Получен обескремненный баритовый концентрат состава, масс. %: SiO_2– 1,9; $BaSO_4$ – 67,3; *Fe* – 8,4; *Zn* – 1,09; *Pb* – 0,91; *Cu* – 0,36. Проведены исследования по получению оксида кремния из баритового сырья. Разработана схема термохимического способа получения оксида кремния из баритового сырья.

Термохимическая схема обеспечивает глубокое обескремнивание сырья с получением оксида кремния сорта «белая сажа» с минимальным содержанием примесей, масс. %: *CaO* 0,120; Al_2O_3 0,083; *MgO* 0,065; Fe_2O_3 0,031; Na_2O 0,012; K_2O 0,009; *Zn* 0,0001; *Pb* 0,0001.

Проведены исследования по флотации баритового сырья по 4 схемам: по простой схеме с использованием бутилового ксантогената калия в качестве собирателя и вспенивателя Т-92; простой схеме с известью; коллективно-селективной схеме и коллективной схеме.

Таким образом, результаты исследования процесса флотации баритового сырья показали эффективность предварительного гидрохимического обескремнивания. Из рассмотренных флотационных схем лучшими показателями обладает схема коллективной флотации. Исследования процесса коллективной флотации обескремненного баритового продукта позволили получить частные зависимости извлечения меди в концентрат от расходов

медного купороса и бутилового ксантогената калия, времени агитации пульпы с медным купоросом. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия флотации. Данный способ обеспечивает извлечение в коллективный концентрат меди не ниже 85%, свинца 81% и цинка 80%. При этом качество баритового концентрата возрастает до 76%.

С использованием метода планирования проведены эксперименты по оптимизации условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья. Получена математическая модель процесса и определены оптимальные условия флотации: расход медного купороса 150 г/т, время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин., расход собирателя 400 г/т. Флотация в оптимальных условиях обеспечивает повышение извлечения цветных металлов в коллективный концентрат до 98%.

5 РАЗРАБОТКА СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ БАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И РЕГЕНЕРАЦИИ ВСКРЫВАЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

Для получения баритового концентрата выбрана технологическая схема, представленная на рисунке 25, которая предусматривает термохимическое обескремнивание исходного баритового сырья и коллективную флотацию обескремненного продукта.

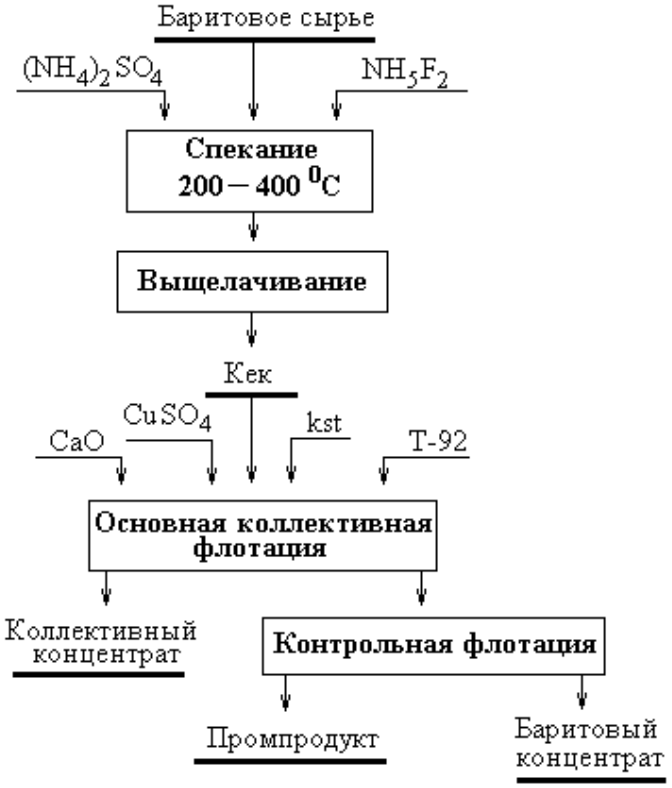


Рисунок 25 – Технологическая схема получения баритового концентрата

Термохимическое обескремнивание проведено на баритовом сырье состава, масс. %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3 – 5,3; *Fe* – 4,6; *Zn* – 0,6; *Pb* – 0,5; *Cu* – 0,2. В качестве вскрывающих реагентов использованы бифторид и сульфат аммония. Условия обескремнивания, установленные на предыдущих этапах исследования [74], – расход бифторида аммония 100% по стехиометрии взаимодействия с оксидом кремния баритового сырья при температуре 200°С и продолжительности 120 мин., расход сульфата аммония 77% по стехиометрии взаимодействия с оксидом алюминия баритового сырья при температуре 400°С и продолжительности 90 мин.

Спек выщелачивали водой при отношении Т:Ж=1:8, температуре 80°С и продолжительности 90 мин.

После выщелачивания пульпу фильтровали и получали кек – обескремненный баритовый продукт.

С целью определения оптимальных условий получения баритового концентрата были проведены исследования коллективной флотации кека от термохимического обескремнивания баритового сырья.

Исследования проведены с привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента [57-58].

Исследовали влияние на извлечение сульфидных минералов из баритового кека в коллективный концентрат четырех факторов – расходов извести и медного купороса, времени агитации пульпы с известью и медным купоросом. Пределы изменения факторов представлены в таблице 62.

Таблица 62 – Факторы и уровни их варьирования для исследования процесса флотации кека

Фактор	**Уровень**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
Расход *CaO*, *b*, кг/т	0,5	1,5	3,0	4,5	6,0
Расход $CuSO_4$, *d*, г/т	50	100	150	200	300
Время агитации с *CaO*, *m*, мин.	1	2	3	4	5
Время агитации с $CuSO_4$, *n*, мин.	1	2	3	4	5

Для каждого опыта готовили навеску кека, которую смешивали во флотационной камере с водой до отношения Т:Ж=1:4. В камеру подавали заданное количество извести и агитировали в течение заданного времени. Затем подавали заданное количество медного купороса, агитировали в течение заданного времени. Расход подаваемого затем собирателя бутилового ксантогената калия (400 г/т), агитация пульпы с собирателем (1 мин.), расход вспенивателя Т-92 (100 г/т) и агитация пульпы со вспенивателем (1 мин.) были постоянными.

Флотацию проводили во флотационной машине ФМЛ-1 с объемом камеры 0,1 литра. Время основной флотации – 10 мин., контрольной – 5 мин. Продукты флотации анализировали химическим методом. На основе данных химического анализа определяли извлечение α компонента в продукты флотации. В качестве исследуемого компонента была выбрана медь. Результаты приведены в таблице 63.

Считая за функцию исследования извлечение меди в коллективный концентрат, провели выборку экспериментальных данных по уровням факторов. Выбранные экспериментальные значения частных функций приведены в таблице 64.

Таблица 63 – Влияние факторов на извлечение меди в коллективный концентрат

№ опыта	Исследуемые факторы				Извлечение меди, *α*, %	
	***b*, кг/т**	***d*, г/т**	***m*, мин.**	***n*, мин.**	**экспериментальное**	**расчетное**
1	0,5	50	1	1	78,35	78,89
2	0,5	150	3	3	87,26	87,52
3	0,5	100	2	2	84,62	84,59
4	0,5	300	5	5	83,11	83,63
5	0,5	200	4	4	88,99	88,37
6	3,0	50	3	2	85,31	84,38
7	3,0	150	2	5	91,12	92,44
8	3,0	100	5	4	95,69	90,33
9	3,0	300	4	1	79,98	78,23
10	3,0	200	1	3	87,02	89,25
11	1,5	50	2	4	86,15	87,41
12	1,5	150	5	1	85,70	83,89
13	1,5	100	4	3	91,02	88,51
14	1,5	300	1	2	76,95	81,17
15	1,5	200	3	5	90,58	91,46
16	6,0	50	5	3	77,36	78,28
17	6,0	150	4	2	79,04	79,56
18	6,0	100	1	5	86,12	82,90
19	6,0	300	3	4	75,96	76,86
20	6,0	200	2	1	76,55	75,86
21	4,5	50	4	5	83,24	86,22
22	4,5	150	1	4	87,03	88,59
23	4,5	100	3	1	79,57	80,85
24	4,5	300	2	3	85,01	80,94
25	4,5	200	5	2	80,32	84,60

Таблица 64 – Экспериментальные значения частных функций

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	84,466	86,08	87,824	83,034	79,006	84,082
α_2	82,082	87,404	86,03	84,692	80,202	84,082
α_3	83,094	84,69	83,736	84,454	84,436	84,082
α_4	80,03	81,248	85,534	86,764	86,834	84,082

По экспериментальным данным построили точечные графики частных зависимостей флотации кека от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 26.

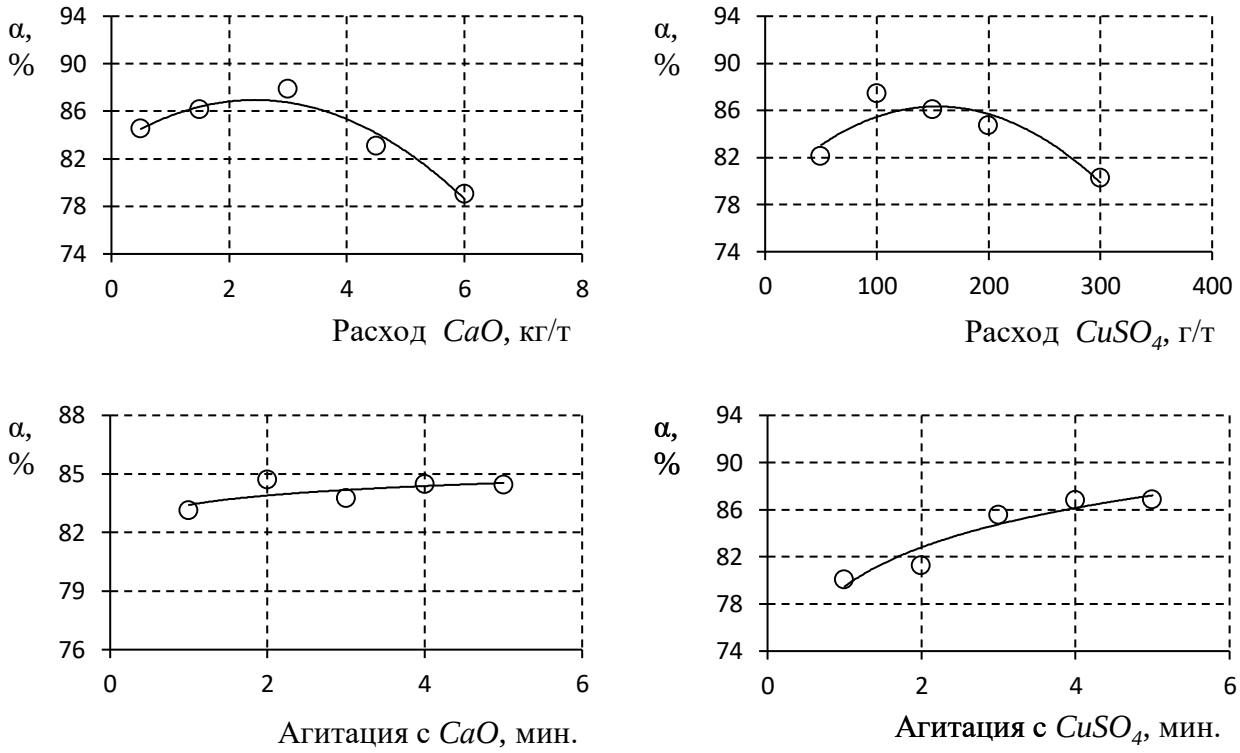


Рисунок 26 – Зависимости извлечения меди
в коллективный концентрат

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости извлечения меди от исследуемых факторов:

$$\alpha_1 = -0{,}655b^2 + 3{,}189b + 83{,}07; \quad (60)$$

$$\alpha_2 = -0{,}000298d^2 + 0{,}093d + 79{,}15; \quad (61)$$

$$\alpha_3 = 0{,}697\ln(m) + 83{,}41; \quad (62)$$

$$\alpha_4 = 4{,}811\ln(n) + 79{,}47. \quad (63)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций. Результаты расчета приведены в таблице 65.

Затем определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 66.

Обобщенное многофакторное уравнение, составленное на основе значимых частных зависимостей, имеет вид:

$$\alpha = (-0{,}655b^2 + 3{,}189b + 83{,}07)(-0{,}000298d^2 + 0{,}093d + 79{,}15) \cdot$$
$$\cdot (4{,}811\ln(n) + 79{,}47)/84{,}082^{-2}. \quad (64)$$

Таблица 65 – Расчетные значения частных функций

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
α_1	84,501	86,380	86,742	84,157	78,624	84,081
α_2	83,055	85,47	86,395	85,83	80,23	84,196
α_3	83,41	83,893	84,176	84,376	84,532	84,077
α_4	79,47	82,805	84,755	86,139	87,213	84,076

Таблица 66 – Коэффициент корреляции и его значимость для частных функций

Функция	R	t_R	Значимость функции
α_1	0,96	21,05	значима
α_2	0,87	6,33	значима
α_3	0,52	1,24	не значима
α_4	0,93	12,89	значима

Уравнение (63) представляет собой математическую модель процесса коллективной флотации кека баритового сырья. На адекватность этой моделиуказывают результаты (таблица 62), которые значимо коррелируют с экспериментальными данными (R = 0,868, t_R= 15,35).

Согласно частным зависимостям оптимальными условиями коллективной флотации баритового сырья являются расход извести 3,0 кг/т, время агитации пульпы с известью 5 мин., расход медного купороса 150 г/т, время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин.

При оптимальных условиях была проведена коллективная флотация кека. Получен коллективный концентрат состава, масс. %: *Fe* – 30,3; *Zn* – 8,7; *Pb* – 7,2; *Cu* – 2,9; *S* – 41,5; $BaSO_4$ – 4,4; SiO_2– 0,15; Al_2O_3 – 0,59; *CaO* – 0,4; *MgO* – 0,3, и баритовый концентрат состава, масс. %: $BaSO_4$ – 91,2; SiO_2 – 0,2; Al_2O_3 – 0,9; *Fe* – 1,7; *CaO* – 6,7; *MgO* – 5,8; *S* – 0,02; *Zn* – 0,1; *Pb* – 0,08; *Cu* – 0,03.

Таким образом, исследования процесса коллективной флотации кека от термохимического обескремнивания баритового сырья позволили получить частные зависимости извлечения меди от факторов флотации. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия флотации.

Получены коллективный концентрат цветных металлов и железа и баритовый концентрат, обогащенный химическим и флотационным методами до класса А.

5.1 Регенерация бифторида аммония

В качестве вскрывающего реагента для баритового сырья термохимическим способом был использован бифторид аммония.

Бифторид аммония (гидрофторид аммония, кислый фтористый аммоний) – твердое неорганическое соединение, с бесцветными кристаллами плотностью 1,50-1,505 г/см³ [72-74]. Он является кислой солью аммония и фтористоводородной кислоты с формулой $NH_4(HF_2)$, хорошо растворяется в воде, имеет температуру плавления 126,2-126,45°С и выше 238°С разлагается на фтористый водород и аммиак.

Бифторид аммония имеет широкие перспективы использования в связи с развитием переработки минерального сырья фторидными методами [75-77].

К одним из основных сфер использования фторидов относится атомная промышленность для производства гексафторида урана. В настоящее время крупнейшей областью применения фторидных технологий становится производство фторополимеров.

Внедрение фторидных технологий в производство стало возможным с развитием концепции замкнутого фторидного цикла, где фториды являются реагентами, в среде которых проходит химический процесс с исключением их расхода. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки минерального полиметаллического сырья. Фторидные технологии позволяют расширить ассортимент и глубину извлечения ценных компонентов из полиметаллических руд. Условием рентабельности фторидных технологий является использование фторида и бифторида аммония [78].

Бифторид аммония имеет преимущества перед традиционными фторирующими реагентами – фтором и фтористым водородом. Существует ряд проблем, ограничивающих применение F_2 и HF в технологических схемах переработки сырья. В частности, использование элементного фтора требует создания дополнительно производства фтора, что увеличит расходы на производство конечной продукции. Применение HF, так же, как и F_2, приведет к выделению токсичного газа SiF_4, который требует специальных условий работы и утилизации. Бифторид аммония в отличие от фтора и фтористоводородной кислоты при нормальных условиях не представляют существенной экологической опасности. Вместе с тем относительно низкая температура плавления и достаточно высокая реакционная способность делают использование бифторида аммония технологически более выгодным.

Физико-химические основы процессов переработки минерального сырья с помощью фторидов аммония заключаются в различии свойств фторметаллатов аммония. Как правило, некоторые фториды являются летучими и при нагревании испаряются или сублимируют, отделяясь от основной массы. Варьируя различиями в физико-химических свойствах фторидов и фторметаллатов аммония можно подобрать режимы для полного разделения минеральной смеси на индивидуальные компоненты [75].

Перспективность использования бифторида аммония как фторирующего реагента обусловлена еще и тем, что при относительно невысоких

температурах он вступает в химическую реакцию с диоксидом кремния, образуя соединение – гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$, который при температурах выше 319°С достаточно легко выводится из зоны реакции и конденсируется уже при температурах ниже 280°С.

Использование бифторида аммония для вскрытия кремнийсодержащего материала с образованием гексафторосиликата аммония дает возможность регенерации вскрывающего реагента.

На основании литературных данных [63, 79-83] можно предложить следующую последовательность операций по регенерации бифторида аммония при термической обработке баритового сырья вскрывающими реагентами.

1. Образование гексафторосиликата аммония:

$$3NH_5F_2 + SiO_2 = (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O. \qquad (65)$$

2. Улавливание выделяющихся газов при термической обработке баритового сырья вскрывающими реагентами. Преимущественно выделяется аммиак, который можно улавливать поглощением водой:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH. \qquad (66)$$

3. Десублимация гексафторосиликата аммония из выделяющихся газов.

4. Улавливание газов свободных от гексафторосиликата аммония. Поглощение аммиака водой.

5. Обработка гексафторосиликата аммония раствором аммиака:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH = 6NH_4F + SiO_2 + 2H_2O. \qquad (67)$$

6. Упаривание раствора фторида аммония с получением твердого бифторида аммония:

$$2NH_4F = NH_5F_2 + NH_3. \qquad (68)$$

Данная последовательность предполагает технологическую схему, представленную на рисунке 27.

Важной стадией регенерации вскрывающего реагента бифторида аммония является переход фтора из бифторида аммония, подаваемого на спекание баритового сырья, в гексафторосиликат аммония и другие фторсодержащие газообразные соединения, выделяющийся в процессе спекания. Выход данного фтора определяет регенерацию бифторида аммония.

Процесс перехода фтора можно представить в виде соответствующей модели. Для построения этой модели необходимо исследовать влияние факторов спекания: температуры; времени и расхода реагентов.

Исследования по регенерации вскрывающего реагента бифторида аммония проведены с привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента [74, 75].

Для опытов использовали баритовое сырье, состава, мас. %: SiO_2 – 40,9; $BaSO_4$ – 32,6; Al_2O_3 – 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2.

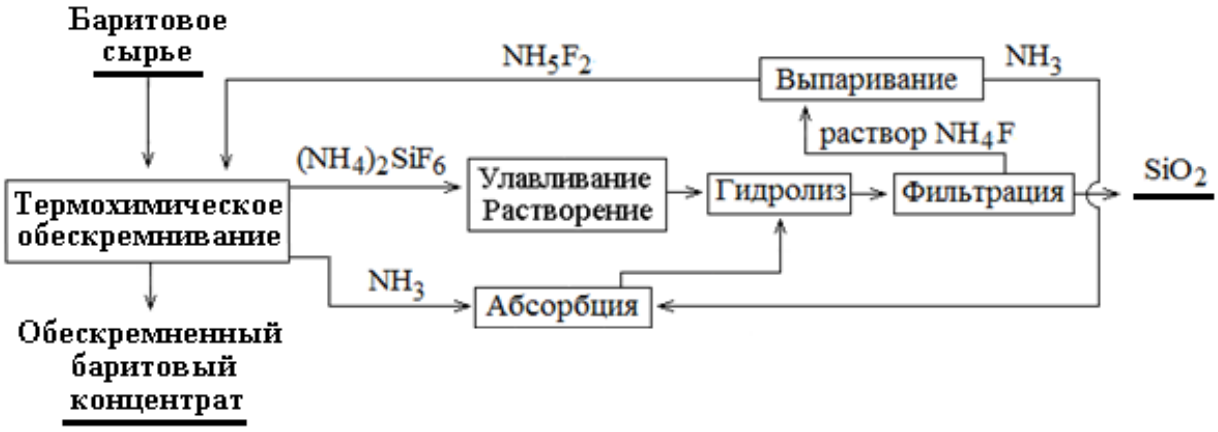


Рисунок 27 – Технологическая схема регенерации бифторида аммония при термохимическом обескремнивании баритового сырья

Исследовали влияние четырех факторов – температуры обработки баритового сырья бифторидом аммония (данный фактор обозначили как X_1), времени обработки (X_2), расхода сульфата аммония (X_3) и расхода бифторида аммония (X_4). Диапазон изменения факторов и его уровни приведены в таблице 67.

Таблица 67 – Факторы и уровни их варьирования для исследования по регенерации бифторида аммония

Фактор	**Уровень**				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
T, температура, °C	350	375	400	425	450
τ, время, мин.	30	60	90	120	180
C_c, расход сульфата аммония, %	50	75	100	125	150
$C_ф$, расход бифторида аммония, %	50	75	100	125	150

Для каждого опыта готовили навеску баритового сырья определенной массы и смешивали с соответствующим количеством бифторида аммония. Смесь загружали в тигель и помещали в лабораторную электрическую печь. Спекание проводили при заданной температуре и времени.

По истечении времени тигель с содержимым вынимали из печи, охлаждали. Охлажденный спек измельчали и смешивали с соответствующим количеством сульфата аммония. Смесь снова загружали в тигель и помещали в лабораторную электрическую печь. Спекание проводили при заданной температуре и времени. В процессе спекания улавливали выделяющиеся в газовую фазу фторсодержащие соединения. По истечении времени уловленные фторсодержащие соединения анализировали на наличие фтора. По отношению фтора в уловленных соединениях и исходного фтора в бифториде аммония, подаваемого на спекание, определяли выход фтора. Учитывая, что фтор в уловленных соединениях полностью переходит в регенерируемый бифторид аммония, по выходу фтора судили о степени регенерации вскрывающего реагента α. Результаты экспериментов приведены в таблице 68.

Таблица 68 – Влияние факторов спекания на степень регенерации бифторида аммония

№ опыта	T, °C	τ, мин.	$C_с$, %	$C_ф$, %	$\alpha_э$, %	$\alpha_р$, %
1	350	30	50	50	30,5	37,9
2	350	90	100	100	52,3	51,8
3	350	60	75	75	44,7	47,8
4	350	180	150	150	60,8	57,8
5	350	120	125	125	60,1	53,9
6	400	30	100	75	44,8	44,7
7	400	90	75	150	59,1	60,3
8	400	60	150	125	50,4	54,5
9	400	180	125	50	88,6	96,1
10	400	120	50	100	72,8	73,2
11	375	30	75	125	36,2	35,3
12	375	90	150	50	72,4	69,4
13	375	60	125	100	49,3	51,3
14	375	180	50	75	79,5	78,6
15	375	120	100	150	62,1	59,0
16	450	30	150	100	50,6	50,1
17	450	90	125	75	81,5	85,3
18	450	60	50	150	63,1	62,2
19	450	180	100	125	86,9	93,4
20	450	120	75	50	98,3	99,9
21	425	30	125	150	45,7	41,6
22	425	90	50	125	67,4	69,6
23	425	60	100	50	83,6	73,9
24	425	180	75	100	89,2	90,8
25	425	120	150	75	90,7	86,2

Считая за функцию исследования регенерацию бифторида аммония, провели выборку экспериментальных данных по уровням факторов. Экспериментальные значения частных функций и их средние значения приведены в таблице 69.

Таблица 69 – Экспериментальные значения частных функций по регенерации бифторида аммония

Функция	Уровни					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
α_1	49,68	59,9	63,14	75,32	76,08	64,82
α_2	41,56	58,22	66,54	76,80	81,00	64,82
α_3	62,66	65,5	65,94	65,04	64,98	64,82
α_4	74,68	68,24	62,84	60,2	58,16	64,82

По экспериментальным данным построили точечные графики частных зависимостей регенерации бифторида аммония от исследуемых факторов. Они приведены на рисунке 28.

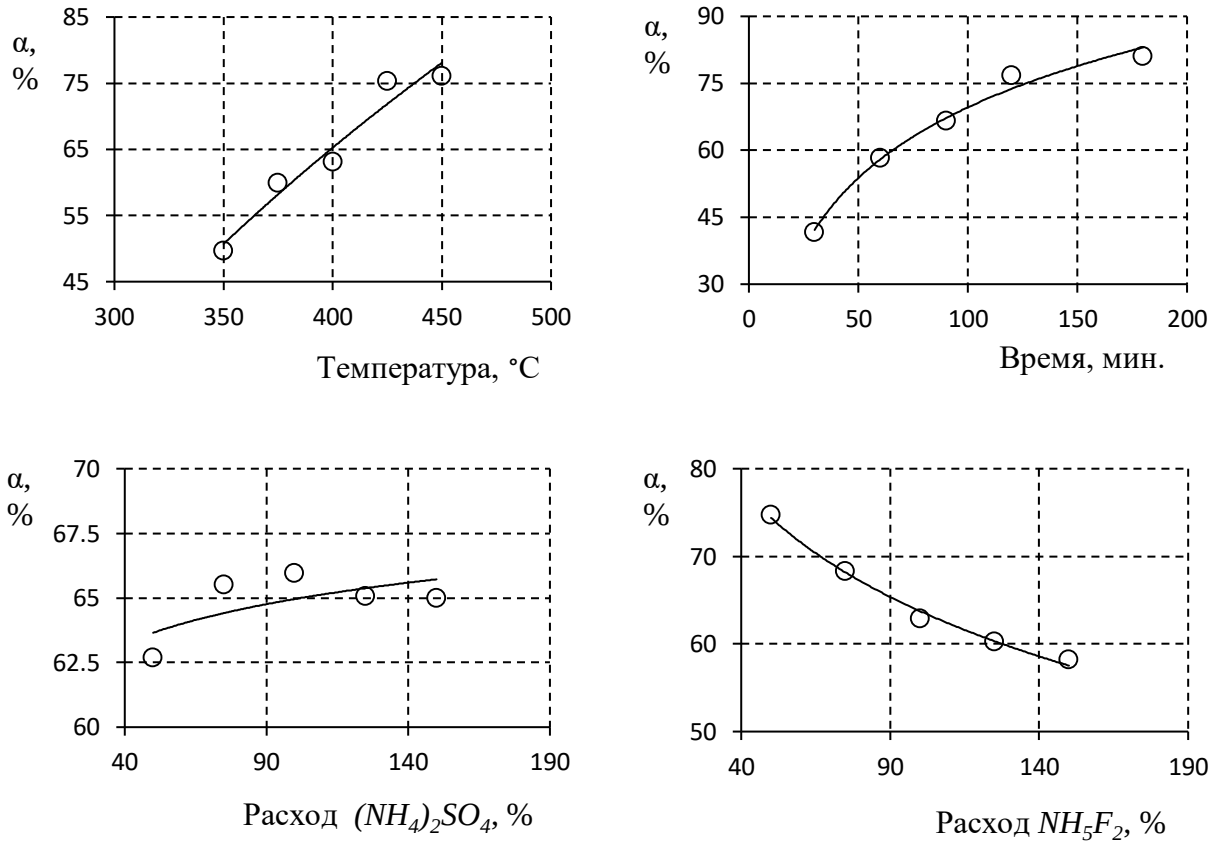


Рисунок 28 – Зависимости степени регенерации бифторида аммония

По точечным данным подобрали аппроксимирующие функции для описания зависимости регенерации бифторида аммония от исследуемых факторов спекания:

$$\alpha_1 = 109\ln(x) - 587{,}8; \quad (69)$$

$$\alpha_2 = 22{,}81\ln(x) - 35{,}46; \quad (70)$$

$$\alpha_3 = 1{,}882\ln(x) + 56{,}28; \quad (71)$$

$$\alpha_4 = -15{,}3\ln(x) + 134{,}4. \quad (72)$$

По данным уравнениям рассчитали значения частных функций. Результаты расчета приведены в таблице 70.

Затем определили коэффициент нелинейной множественной корреляции и через него значимость полученных частных зависимостей. Результаты приведены в таблице 71.

Таблица 70 – Расчетные значения частных функций по регенерации бифторида аммония

Функция	**Уровни**					**Среднее значение**
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	
α_1	50,71	58,23	65,27	71,88	78,11	64,84
α_2	42,12	57,93	67,18	73,74	82,99	64,79
α_3	63,64	64,40	64,95	65,37	65,71	64,81
α_4	74,55	68,34	63,94	60,53	57,74	65,02

Таблица 71 – Коэффициент корреляции и его значимость для частных функций по регенерации бифторида аммония

Функция	***R***	t_R	**Значимость функции**
α_1	0,966	25,4	значима
α_2	0,99	90,3	значима
α_3	0,466	1,0	не значима
α_4	0,994	151,0	значима

Анализ частных зависимостей показал, что в матричных экспериментах наиболее сильным фактором является продолжительность спекания, которая способна изменять степень регенерации бифторида аммония на 40%. Температуру спекания и расход бифторида аммония со способностями менять степень регенерации бифторида аммония, соответственно, на 27 и 16% можно отнести к средним по силе факторам.

Расход сульфата аммония с показателем 2% следует признать фактором, не влияющим на процесс регенерации бифторида аммония.

Обобщенное многофакторное уравнение для регенерации бифторида аммония на основе значимых частных зависимостей, имеет вид:

$$\alpha = (109\ln(x) - 587{,}8)(22{,}81\ln(x) - 35{,}46)(-15{,}3\ln(x) + 134{,}4)(64{,}82)^{-2}. \quad (73)$$

Данное уравнение представляет собой математическую модель процесса перехода фтора из бифторида аммония в газообразные соединения при спекании баритового сырья со вскрывающими реагентами. На адекватность этой моделиуказывают результаты (таблица 62), полученные с использованием уравнения (77), которые значимо коррелируют с экспериментальными данными (R = 0,95, t_R = 42.5).

При 100%-ном расходе бифторида аммония на спекание баритового сырья оптимальные условия ведения процесса, обеспечивающие максимальную регенерацию данного реагента равную 98,6%, согласно уравнению (76) будут определять температура 450°С и продолжительность 180 мин.

5.2 Регенерация фторида аммония

При использовании фторида аммония для вскрытия кремнийсодержащего материала так же предусмотрена регенерация вскрывающего реагента.

Регенерация фторида аммония при обескремнивании баритового сырья предполагает следующую последовательность операций.

1. Обработка сырья раствором фторида аммония с образованием гексафторосиликата аммония и водного раствора аммиака:

$$6NH_4F + SiO_2 + 2H_2O = (NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH. \qquad (74)$$

2. Выделение аммиака из зоны обескремнивания. С повышением температуры происходит разложение водного раствора аммиака. Аммиак переходит в газовую фазу:

$$NH_4OH = NH_3 + H_2O. \qquad (75)$$

3. Улавливание выделяющегося аммиака абсорбцией водой с образованием водного раствора.

4. Обработка гексафторосиликата аммония раствором аммиака с образованием фторида аммония.

5. Выделение раствора фторида аммония фильтрованием.

Данная последовательность предполагает технологическую схему, представленную на рисунке 29.

Факторами, влияющими на степень регенерации фторида аммония, являются полнота улавливания аммиака и степень аммиачного гидролиза гексафторосиликата аммония. 100%-ное улавливание аммиака обеспечивает его абсорбция водой до приготовления раствора концентрацией, не превышающей 18,6% и температурой не выше 50°С. Степень аммиачного гидролиза, прямо зависит от pH раствора. При pH>9 степень гидролиза гексафторосиликата аммония максимальна.

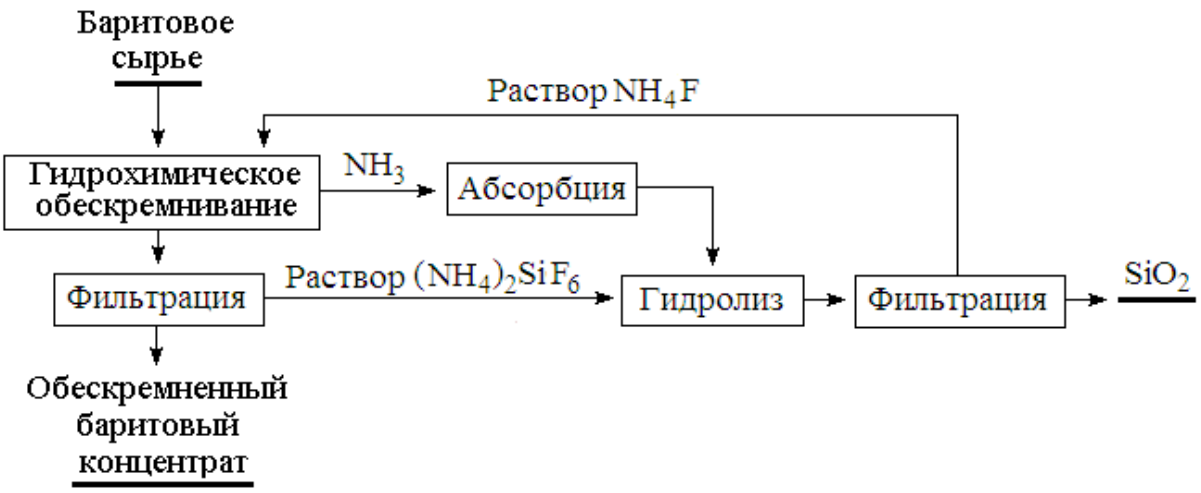


Рисунок 29 – Технологическая схема регенерации бифторида аммония при гидрохимическом обескремнивании баритового сырья

Таким образом, при термохимическом и гидрохимическом способах обескремнивания баритового сырья возможна регенерация вскрывающих реагентов, бифторида и фторида аммония.

Исследование процесса спекания баритового сырья с бифторидом аммония позволило выявить определяющее влияние условий спекания на регенерацию вскрывающего реагента. Получены частные зависимости регенерации бифторида аммония от температуры, времени спекания и расхода реагентов. На основании частных зависимостей получена математическая модель процесса, с помощью которой определены оптимальные условия процесса.

Определены условия регенерации фторида аммония при гидрохимическом вскрытии баритового сырья.

5.3 Составление технологического регламента

Технологический регламент на комбинированную химико-флотационную технологию переработки баритового сырья – отвальные хвосты флотационного обогащения барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения, с получением баритового и коллективного концентратов, а также оксидов кремния и алюминия составлен (Приложение В) с учетом требований [84].

5.4 Выводы по пятому разделу

С использованием вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента проведено спекание баритового сырья с сульфатом и бифторидом аммония. Получены частные зависимости влияния факторов спекания на степень вскрытия сырья. При анализе частных зависимостей установлено, что влияние всех факторов спекания является значимым.

Получена математическая модель процесса спекания. Определены оптимальные условия процесса: 180 мин. при температуре 200°С, 90 мин. при температуре 400°С, расход сульфата аммония 2,8 моль на моль оксида алюминия и расход бифторида аммония 1,0 на моль оксида кремния.

С привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента проведены исследования по регенерации бифторида аммония – вскрывающего реагента при термохимической обработке баритового сырья, и установлено определяющее влияние условий спекания сырья с реагентом. Получены частные зависимости регенерации бифторида аммония от условий спекания. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель и определены оптимальные условия – температура процесса 450°С и продолжительность 180 мин.

Определены условия регенерации фторида аммония при гидрохимическом вскрытии баритового сырья – улавливание аммиака абсорбцией водой до концентрации, не превышающей 18,6%, при температуре не выше 50°С, аммиачный гидролиз гексафторосиликата аммония при pH>9.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ вещественного и минералогического составов исследуемого баритового сырья выявил наличие пяти основных компонентов – оксида кремния (до 41%), сульфата бария (до 33%), серы (до 7%), оксида алюминия (до 5%), железа (до 5%). Кроме того, в качестве примесей присутствуют такие редкие металлы, как титан (2500 г/т), цирконий (80 г/т), молибден (40 г/т), ванадий (25 г/т), литий (20 г/т), иттрий (15 г/т), галлий (8 г/т), скандий (8 г/т) и др. Цинк, свинец, медь и железо представлены преимущественно в виде сульфидов. Это обуславливает возможность использования флотационного метода для их извлечения в отдельный продукт.

Анализ гранулометрического состава баритового сырья выявил неравномерное распределение частиц по классам крупности: частицы баритового сырья преимущественно распределены по фракциям +0,1, -0,1 +0,071, -0,04 мм.

Химический анализ фракций баритового сырья выявил неравномерное распределение химических компонентов по классам крупности частиц. Класс +0,1 мм обогащен по оксидам кремния, алюминия, натрия, калия и магния.

Проведен термодинамический анализ и показана принципиальная возможность селективного термохимического вскрытия баритового сырья сочетанием бифторида и сульфата аммония.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия Li_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, V_2O_3, TiO_2,ZrO_2, MgO, CaO, BaO, CuO, ZnO, PbO, CuS, ZnS, PbS, $BaSO_4$, входящих в состав баритового сырья, с гидрофторидом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что при 473 К возможно фторирование всех указанных оксидов металлов гидрофторидом аммония кроме оксида титана. Фторирование сульфата бария и сульфидов меди, свинца и цинка маловероятно. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции фторирования соединения можно расположить в ряд: BaO; Y_2O_3; Sc_2O_3; Li_2O; Al_2O_3; CaO; Ga_2O_3; MgO; V_2O_3; PbO; Fe_2O_3; ZrO_2; ZnO; CuO;TiO_2; PbS; ZnS; $BaSO_4$; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия LiF, AlF_3, FeF_3, GaF_3, ScF_3, YF_3, VF_3, TiF_4, ZrF_4, MgF_2, CaF_2, BaF_2, CuF_2, ZnF_2, PbF_2 гидросульфатом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что начало сульфатизации LiF гидросульфатом аммония возможно с 283°С, MgF_2 с 396°С, CaF_2 с 279°С, BaF_2 с 132°С, CuF_2 с 225°С, ZnF_2 с 253°С, PbF_2с 177°С, AlF_3 с 434°С, FeF_3 с 324°С, GaF_3с 384°С, ScF_3 с 479°С, YF_3 с 377°С, VF_3 с 312°С, TiF_4 с 149°С, ZrF_4 с 202°С. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции сульфатизации фториды металлов можно расположить в ряд (относительно температуры 400°С): TiF_4; ZrF_4; VF_3; BaF_2; PbF_2; FeF_3; CuF_2; ZnF_2; LiF; CaF_2; YF_3; GaF_3; MgF_2; AlF_3; ScF_3. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Определена температурная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции взаимодействия Li_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3, Sc_2O_3, Y_2O_3, V_2O_3, TiO_2, ZrO_2, MgO, CaO, BaO, CuO, ZnO, PbO, CuS, ZnS, PbS с гидросульфатом аммония в интервале 298,15 – 800 К. Установлено, что при 673 К возможна сульфатизация всех указанных оксидов и сульфидов металлов кроме сульфида меди. Показано, что по мере возрастания стандартной энергии Гиббса реакции фторирования соединения можно расположить в ряд: BaO; Y_2O_3; Li_2O; CaO; ZrO_2; PbO; MgO; TiO_2; Al_2O_3; Ga_2O_3; Sc_2O_3; V_2O_3; Fe_2O_3; ZnO; CuO; PbS; ZnS; CuS. В данном ряду уменьшается вероятность взаимодействия.

Из результатов термодинамического анализа следует, что при спекании баритового сырья сочетанием бифторида и сульфата аммония на первой стадии при 200°С все оксиды металлов кроме титана будут подвергаться фторированию. На второй стадии спекания при 400°С все фториды металлов, сульфиды цинка и свинца, а также оксид титана, превратятся в сульфаты. Сульфид меди и сульфат бария не будут взаимодействовать со вскрывающими реагентами.

С использованием вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента проведено спекание баритового сырья с сульфатом и бифторидом аммония. Получены частные зависимости влияния факторов спекания на степень вскрытия сырья. При анализе частных зависимостей установлено, что влияние всех факторов спекания является значимым.

Получена математическая модель процесса спекания. Определены оптимальные условия процесса: 180 мин. при температуре 200°С, 90 мин. при температуре 400°С, расход сульфата аммония 2,8 моль на моль оксида алюминия и расход бифторида аммония 1,0 на моль оксида кремния.

С использованием метода планирования эксперимента проведено водное выщелачивание баритового сырья в присутствии фторида аммония. Получена математическая модель процесса, по которой определены оптимальные условия выщелачивания баритового сырья: температура 95°С; время 80 мин. и концентрация исходного раствора фторида аммония 25%.

Разработана технологическая схема выщелачивания баритового сырья. Получен раствор, в котором сконцентрирован кремний в виде гексафторосиликата аммония. Получен обескремненный баритовый концентрат состава, масс. %: SiO_2 – 1,9; $BaSO_4$ – 67,3; Fe – 8,4; Zn – 1,09; Pb – 0,91; Cu – 0,36.

Проведены исследования по получению оксида кремния из баритового сырья. Разработана схема термохимического способа получения оксида кремния из баритового сырья.

Термохимическая схема обеспечивает глубокое обескремнивание сырья с получением оксида кремния сорта «белая сажа» с минимальным содержанием примесей, масс. %: CaO 0,120; Al_2O_3 0,083; MgO 0,065; Fe_2O_3 0,031; Na_2O 0,012; K_2O 0,009; Zn 0,0001; Pb 0,0001.

Проведены исследования по флотации баритового сырья по 4 схемам: по простой схеме с использованием бутилового ксантогената калия в качестве

собирателя и вспенивателя Т-92; простой схеме с известью; коллективно-селективной схеме и коллективной схеме.

Установлено, что эффективным способом обогащения баритового сырья является коллективная флотация обескремненного продукта с использованием в качестве активатора медного купороса и собирателя бутилового ксантогената калия. Данный способ обеспечивает извлечение в коллективный концентрат меди не ниже 85%, свинца 81% и цинка 80%. При этом качество баритового концентрата возрастает до 76%.

С использованием метода планирования проведены эксперименты по оптимизации условий коллективной флотации обескремненного баритового сырья. Получена математическая модель процесса и определены оптимальные условия флотации: расход медного купороса 150 г/т, время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин., расход собирателя 400 г/т. Флотация в оптимальных условиях обеспечивает повышение извлечения цветных металлов в коллективный концентрат до 98%.

С привлечением вероятностно-детерминированного метода планирования эксперимента проведены исследования по регенерации бифторида аммония – вскрывающего реагента при термохимической обработке баритового сырья, и установлено определяющее влияние условий спекания сырья с реагентом. Получены частные зависимости регенерации бифторида аммония от условий спекания. На основании значимых частных зависимостей получена математическая модель и определены оптимальные условия – температура процесса 450°С и продолжительность 180 мин.

Определены условия регенерации фторида аммония при гидрохимическом вскрытии баритового сырья – улавливание аммиака абсорбцией водой до концентрации, не превышающей 18,6%, при температуре не выше 50°С, аммиачный гидролиз гексафторосиликата аммония при pH>9.

На основании экспериментальных данных составлен технологический регламент переработки баритсодержащих отходов, включающей термохимическое вскрытие сырья.

Оценка полноты решений поставленных задач. Выполненная работа соответствует программе исследований. Поставленные задачи решены полностью:

- ✓ Исследован химический и гранулометрический состав баритового сырья.
- ✓ Проведен термодинамический анализ взаимодействия компонентов сырья со вскрывающими реагентами.
- ✓ Разработана схема фторо- сульфатоаммонийного вскрытия сырья.
- ✓ Определены оптимальные условия водного выщелачивание баритового сырья в присутствии фторида аммония: температура 95°С; время 80 мин. и концентрация исходного раствора фторида аммония 25%.
- ✓ Определены условия получения оксида кремния из баритового сырья термохимическим способом: спекание с бифторидом и сульфатом аммония при температурах 200 и 400°С в течение 3 часов; гидролиз уловленного гексафторосиликата аммония 10 %-ным раствором аммиака,

- ✓ Подобрана коллективная схема и реагенты - медный купорос, бутиловый ксантогенат калия, Т-92, для флотации баритового сырья.
- ✓ Определены оптимальные условия флотации баритового сырья и получения коллективного концентрата: расход медного купороса 150 г/т; время агитации пульпы с медным купоросом 5 мин.; расход собирателя 400 г/т.
- ✓ Определены условия и разработана схема получения баритового концентрата.
- ✓ Определены условия и разработаны схемы регенерации вскрывающих реагентов.
- ✓ Составлен технологический регламент на переработку баритсодержащих отходов по новой технологии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Ганженко Г.Д. Техногенные минерально-сырьевые ресурсы цветных и благородных металлов Восточного Казахстана / Под ред. Ю.Б. Генкина. – Усть-Каменогорск: ВКТУ, 1999.

2 Кушакова Л.Б., Сапрыгин А.Ф., Хан О.А. Технико-экономические аспекты проблемы вовлечения в переработку техногенного сырья обогатительных фабрик Рудного Алтая // Вестник ВКТУ. – 2000. – № 1.

3 Чуянов Г.Г. Хвостое хозяйство обогатительных фабрик // Изв. вузов. Горный журнал. Уральское горное обозрение. – 1997. – № 11-12.

4 Букаева А.Д. Производство цветных металлов в Республике Казахстан // Теория и практика общественного развития. – 2012. - № 12. – С. 561-563.

5 Букаева А.Д. Сравнительный анализ экспорта и импорта десяти минерально-сырьевых ресурсов, добываемых в Республике Казахстан. Приоритеты развития отрасли: монография. Семей, 2012.

6 Отчеты Агентства Республики Казахстан по статистике за 2001−2011 гг.

7 Булатов К.В., Газалеева Г.И. Технологические схемы подготовки и глубокого обогащения техногенных отходов, содержащих тонкие шламы. Экологическая составляющая // Труды конгресса с международным участием и конференции молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований "Техноген-2019"», 18–21 июня 2019 года – Екатеринбург. – С. 45-50.

8 Под редакцией В.А. Чантурия и И.В. Шадруновой. Экологически ориентированная переработка горнопромышленных отходов. // М.; Издательство «Спутник+», 2018. – 200 с.

9 Булатов К.В., Газалеева Г.И. Современные технологии переработки техногенного сырья. Екатеринбург, 2019. – 200 с.

10 Бектурганов Н.С. Технологические и экологические аспекты комплексной переработки труднообогатимого минерального и техногенного сырья Казахстана // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и минерального сырья». Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2014 года – Алматы. – С. 9-12.

11 Копылова Н.В., Шкетова Л.Е., Селезнев А.Н. Разработка технологии цветных металлов из отходов обогатительных фабрик с использованием приемов био- и геотехнологии // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и минерального сырья». Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2014 года – Алматы. – С. 384-385.

12 Селезнев С.Г., Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Возможности извлечения цветных металлов из техногенных месторождений Мурманской области // Материалы международного совещания «Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и минерального сырья». Плаксинские чтения, 16-19 сентября 2014 года – Алматы. – С. 370-372.

13 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://online.zakon.kz/Document/

14 Информация о сокращении, переработке и вторичном использовании отходов. [Электронный ресурс]. – Режим доступа:https://egov.kz/cms/ru/articles/ecology/waste_reduction_recycling_and_reuse

15 Справочник «Техногенное минеральное сырье рудных месторождений Казахстана», - Алматы, - 2013. – 122 с.

16 Янулова М.К. Минералогия скарново-барито-полиметаллического месторождения Карагайлы. – Алма-Ата: АН КазССР, 1962. – Т.1. – 243 с.

17 Геология и металлогения Успенской тектонической зоны / Под ред. Р.А. Борукаева. – Алма-Ата: Наука, 1967. – Т.3. – С. 82-106.

18 Еникеева Г.Н. Гипогенная минерализация полиметаллических месторождений Центрального Казахстана // Тр. ВСЕГЕИ. – 1959. – Т.23. – С. 345-359.

19 Мирошниченко Л.А. О скарнах Центрального Казахстана // Изв. АН КазССР. Сер.геол. – 1955. – № 20. – С. 75-79.

20 Коржинский Д.С. Очерк метасоматических процессов // Основновные проблемы в учении о магнетитовых рудных месторождениях. – М.: Изд. АН СССР, 1953. – С. 439-445.

21 Сатпаев К.И., Щерба Г.Н. Методика и основные результаты комплексных исследований Успенской глубинной подвижной зоны в Центральном Казахстане // Изв. АН КазССР. Сер.геол. – 1964. – № 3. – С. 76-80.

22 Виноградов А.П., Тарасов Л.С., Зыков С.И. Изотопный состав рудного свинца Алтая и Казахстана // Геохимия. – 1957. - № 1. – С. 3-23.

23 Янулова М.К. О лемонтите Карагайлинского месторождения в Казахстане // Зап. Всесоюз. минерал.об-ва. Вторая серия. – 1956. – Ч. 85. – С. 424-428.

24 Фурсова М.З. Минералогия зоны окисления скарново-барито-полиметаллического месторождения Карагайлы // Тр. ИГН АН КазССР. – 1966. – Т. 15. – С. 196-201.

25 Испытания технологии обогащения руд Карагайлинского месторождения: Отчет о НИР/ВНИИЦветмет, № темы 6-81-025; Гос.рег. 81038182. – Усть-Каменогорск, 1982. - Т.1. - 96 с. – Т.2. – 62 с.

26 Гердт Р.А., Марасанова Л.В., Бойчук Л.И., Мусанова Ж.Х. Совершенствование свинцово-цинкового цикла флотации Карагайлинских руд на Текелийской фабрике // Бюл. цветная металлургия. – 1980. - № 21. – С. 14-17.

27 Сулаквелидзе Н.В., Шкарпетина Т.В., Соколова О.И. Разработка комплексной технологии обогащения руд новых участков Карагайлинского месторождения // Повышение комплексности использования рудного сырья за счет совершенствования технологических схем / Сб. ВНИИЦветмет. – Усть-Каменогорск, 1984. - № 44. – С. 56-62.

28 Уточнение технологической схемы обогащения барито-полиметаллической руды Карагайлинского месторождения: Отчет о НИР / ВНИИМеханобр, № темы 9-91-165. – Л., 1983.

29 Omarov K.B., Absat Z.B., Aldabergenova S.K., Rakhimzhanova N.Z., Muzapparov A.A. «Use of the chrome (VI) oxide as a sorbent of arsenic from sour copper-containing solutions», Bulletin of the University of Karaganda-Chemistry, 2017.

30 Маркова Е.В., Адлер Ю.П., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента в химии // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. - 1980. – 25. – С. 4.

31 Малышев В.П., Каткеева Г.Л., Зубрина Ю.С., Оскембеков И.М., Гизатуллина Д.Р. Разработка комплексной вероятностно-детерминированной модели процессов измельчения и флотации // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы. – 2017. -№1. - С. 47-53.

32 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 116 с.

33 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 37 с.

34 Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. «Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review», Materials, 2014.

35 Туребекова К.С., Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Оскембекова Ж.С., Каткеева Г.Л. О возможности фторо-сульфатоаммонийного вскрытия баритового сырья// Комплексное использование минерального сырья. – Алматы. – 2017. - №1 - С. 58-62.

36 Turebekova K.S., Oskembekov I.M., Oskembekova Zh.S., Katkeeva G.L., Zhunussov E.M. «Research and development of the process scheme of leaching of barytic raw material», Bulletin of the University of Karaganda-Chemistry. – 2018. - №1. – С. 92-98.

37 Справочник химика. – М.: Химия, 1964.

38 Новый справочник химика и технолога. – Санкт-Петербург: Мир и Семья, 2002. – 964 с.

39 Turebekova K.S., Burkitseterkyzy G., Katkeyeva G.L., Zhunussov Ye.M. Determination of optimal conditions for autoclave desiliconization of a zinc product. Metalurgija, Zagreb (Croatia), – 2021. – №60 (1), – P. 110-112.

40 Туребекова К.С., Балбекова Б.К. Исследование состава баритового сырья // Труды Республиканской студенческой научной online конференции «Вклад молодежной науки в реализацию Стратегии «Казахстан-2050», посвященной 1150-летию ученого, философа Абу Насра Аль-Фараби. – Караганда. – 2020. – С. 78-79.

41 Герасимов Я.И. Курс физической химии. Т. I. - М.: Госхимиздат, 1963. - 624 с.

42 Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ / Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

43 Касенов Б.К., Пашинкин А.С., Алдабергенов М.К. Термодинамические методы в химии и металлургии. – Алматы: Рауан, 1994. – 256 с.

44 Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик / Прямые и обратные задачи химической термодинамики. - Новосибирск: Наука, 1987. – С. 108-123.

45 Оскембеков И.М., Бектурганов Н.С., Шарипова З.М. Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений // Вестник КарГУ, сер. Химия. - 2012. - №2. – С. 35-39 .

46 Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. – М.: Наука, 1978. - Т. I, кн. 2. – 328 с.

47 То же, 1966. - Вып. II. - 96 с.

48 То же, 1979. - Т. III, кн. 2. – 342 с.

49 То же, 1982. - Т. IV, кн. 2. – 560 с.

50 Термодинамические свойства индивидуальных веществ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.chem.msu.su/Zn/welcome. html.

51 Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. - М.: Наука, 1972. - Вып. VI. - 370 с.

52 То же, 1974. - Вып. VII. - 344 с.

53 То же, 1978. - Вып. VIII. - 536 с.

54 То же, 1965. - Вып. I. - 146 с.

55 То же, 1968. - Вып. III. - 222 с.

56 То же, 1971. - Вып. V. - 532 с.

57 Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1981. – 116 с.

58 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 37 с.

59 Туребекова К.С., Султангазиев Р.Б., Морозов Ю.П. Разработка схемы фторо-сульфатоаммонийного вскрытия сырья // ТРУДЫ Международной научно-практической online конференции «Интеграция науки, образования и производства – основа реализации Плана нации» (Сагиновские чтения №12) 18-19 июня 2020 г. – Караганда. – С. 135-138.

60 Turebekova K.S., Katkeeva G.L., Sultangaziev R.B., Oskembekov I.M., Gizatullina D.R. Study on effect of sintering conditions on exploration of barite raw materials //«ТрудыУниверситета». – Караганда: КарТУ, 2023. - №1 (90). – С. 84-90.

61 Шкодин В.Г., Абишев Д.Н., Бектурганов Н.С. Щелочноеобескремнивание сырья. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 200 с.

62 Лайнер А.И. Производство глинозема. – М.: Металлургия, 1978. -344 с.

63 Мельниченко Е.И, Эпов Д.Г., Крысенко Г.Ф, Овсянникова А.А. Процессы обескремнивания при переработке и обогащении минерального сырья гидрофторидом аммония //Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 8. – С. 1248–1251.

64 Разработка способов извлечения редких и редкоземельных металлов при комплексной переработке углистых и золошлаковых отходов: отчет о НИР /ХМИ им. Ж. Абишева. - Караганда, 2012. – 79 с. - Инв. № 012РК00846.

65 Римкевич В.С., Пушкин А.А., Гиренко И.В. Разработка гидрохимического метода обогащения зольных техногенных отходов предприятий теплоэнергетики //Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-23. – С. 5156-5160.

66 Андреев В.А., Буйновский А.С., Андреев А.А. и др. Обескремнивание топазового концентрата бифторидом аммония //Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 311. - № 3.

67 ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. – Введ. 1979-01-01. – М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1998. – 18 с.

68 Каткеева Г.Л., Туребекова К.С., Оскембеков И.М., Гизатуллина Д.Р. Разработка схемы получения оксида кремния из баритового сырья // Материалы XXV Международной научно-технической конференции. «Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья». – Екатеринбург. – 2020. – С. 344-348.

69 Туребекова К.С., Каткеева Г.Л., Султангазиев Р.Б., Оскембеков И.М., Морозов Ю.П. Выбор схемы и реагентов для флотации техногенного баритового сырья // «Труды Университета». – Караганда: КарТУ, 2022. - №4 (89). – С. 85-90.

70 Туребекова К.С., Каткеева Г.Л., Оскембеков И.М., Султангазиев Р.Б. Коллективная флотация обескремненного техногенного баритового сырья // «Горный журнал Казахстана». – Алматы, - 2022. - №12 (212). – С. 46-51.

71 Oskembekov I.M., Katkeyeva G.L., Turebekova K.S., Zhunussov Ye.M. Application of modified sulfidizing reagent (MSR) in processing flowsheet of oxidized copper ore // «Metalurgija», Zagreb (Croatia), 2020, – №59 (1), – P. 89-92.

72 Химическая энциклопедия / Редкол.: Кнунянц И.Л. и др. - М.: Советская энциклопедия, 1988. - Т. 1. – 623 с.

73 Справочник химика / Редкол.: Никольский Б.П. и др. - Л.: Химия, 1971. - Т. 2. – 1168 с.

74 Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб.пособие для вузов. - М.: Химия, 2000. – 480 с.

75 Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фториды аммония в технологии переработки минерального сырья // Фторидные технологии: сб. тезисов докл. Всерос. науч.-практ. конф. – Томск: ТГПУ, 2009. – С. 15.

76 Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Богидаев С.А. и др. Эффективные технологии для переработки небокситовых руд // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2008. – № 2. – С. 34-40.

77 Римкевич В.С., Маловицкий Ю.Н., Демьянова Л.П. и др. Исследование процессов комплексной переработки небокситовых руд Дальневосточного региона России // Тихоокеанская геология. – 2006. – Т. 25, № 3. – С. 66-74.

78 Андреев А.А., Дьяченко А.Н. Фтораммонийные технологии в переработке минерального сырья // Фторидные технологии: сб. тезисов докл. всерос. научн.-практ. конф. – Томск: ТГПУ, 2009. – С. 87.

79 Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. – М.: Химия, 1984. – 240 с.

80 Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. – 162 с.

81 Мельниченко Е.И., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Химические свойства (NH4)2SiF6 // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 2. – С. 192–196.

82 Андреев В.А., Буйновский А.С., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Исследование способов утилизации гексафторосиликата аммония // Известия Томского политехнического университета. - 2007. - Т. 311, № 3. - С. 34 – 37.

83 Дьяченко А.Н. Галогенаммонийная технология переработки металлургических шлаков // Цветные металлы. – 2005. – №5-6. – С. 71-74.

84 РДП 21-89. Положение о составе, порядке разработки и утверждения технологических регламентов для проектирования предприятий цветной металлургии. - Введ. 1989-09-01. – М.: Гипцветмет, 1989. – 32 с.

Приложение А

Паспорт технологической пробы отвальных хвостов Карагайлинского месторождения

Паспорт
технологической пробы отвальных хвостов Карагайлинского месторождения

Продукт	Содержание, %											
	SiO_2	$BaSO_4$	Al_2O_3	Fe	S	MgO	CaO	Zn	Pb	Cu	Na_2O	K_2O
Хвосты	40,9	32,6	5,3	4,6	6,8	0,6	0,7	0,6	0,5	0,2	0,8	1,1

Директор Карагайлинской обогатительной фабрики **Г.Б. Балгожин**

Исполнитель:
Ведущий инженер
(по научно-техническому
развитию) отдела
обогащения ОПК
Айгжанова А.А.

Приложение Б

Акт

о проведении испытаний

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор филиала
РГП «НЦ КПМС РК» Химико-металлургический институт
им. Ж. Абишева
_____ С. Байсанов

АКТ

о проведении испытаний по флотационному обогащению баритового сырья после химического вскрытия

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Химико-металлургического института им. Ж. Абишева лаборатории «Химия и технология высококремнистых материалов» к.т.н., доцент Каткеева Г.Л., старший научный сотрудник Оскембеков И.М., младший научный сотрудник Гизатуллина Д.Р., лаборатории «Обогащение руд» Мухтар А.А. и докторант Карагандинского технического университета имени Абылкаса Сагинова Туребекова К.С. составили настоящий акт, подтверждающий то, что были проведены укрупненно-лабораторные испытания по флотационному обогащению отходов переработки барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения.

Испытания проведены на 3 кг баритсодержащего сырья следующего состава: оксида кремния до 41 %, сульфата бария до 33 %, сульфидов цинка, свинца и меди в сумме до 2 % в замкнутом цикле по схеме, представленной на рисунке 1.

Рисунок 1 – Схема испытаний по флотации в замкнутом цикле баритсодержащего сырья с получением баритового концентрата

При оптимальных условиях была проведена коллективная флотация обескремненного баритового продукта состава, масс., %: SiO_2 – 1,9; $BaSO_4$ – 67,3; Fe – 8,4; Zn – 1,09; Pb – 0,91; Cu – 0,36.

Полученные продукты флотации проанализированы химическим методом на содержание основных компонентов. Результаты флотации приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты укрупненно-лабораторных испытаний

Продукт флотации	Выход, γ, %	*Cu*		*Pb*		*Zn*		$BaSO_4$	
		Содержание α, %	Извлечение ε, %	Содержание α, %	Извлечение ε, %	Содержание α, %	Извлечение ε, %	Содержание α, %	Извлечение ε, %
Коллективный концентрат	11,50	2,90	85,62	7,2	81,24	8,7	80,56	2,68	0,54
Промпродукт	5,80	0,72	7,79	2,19	15,26	2,90	16,45	60,15	4,47
Баритовый концентрат	82,70	0,08	6,59	0,04	3,50	0,03	2,99	77,10	94,99
Руда	100,0		100,0		100,0		100,0		100,0

Получен коллективный концентрат состава, масс. %: Zn – 8,7; Pb – 7,2; Cu – 2,9; $BaSO_4$ – 2,68 и баритовый концентрат состава, масс. %: $BaSO_4$ – 77,10; Zn – 0,03; Pb – 0,04; Cu – 0,08.

Таким образом, установлено, что при оптимальных условиях коллективной флотации обескремненного баритового сырья можно получить максимально высокие показатели содержания и извлечения ценных компонентов в концентрат. Выход ценных компонентов в коллективный концентрат составил 11,50% и в баритовый концентрат 82,70% с извлечением барита на 94,99%.

От лаборатории ХТМВ

Заведующая лабораторией,
к.т.н., доцент
_____ Г.Л. Каткеева

Старший научный сотрудник
_____ И.М. Оскембеков

Младший научный сотрудник
_____ Д.Р. Гизатуллина

От лаборатории ОР

Заведующий лабораторий
к.т.н., ассоц.проф.
_____ А.А. Мухтар

Докторант
_____ К.С. Туребекова

Приложение В

Технологический регламент

Министерство индустрии и инфраструктурного развития
Республики Казахстан

Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья
Республики Казахстан

ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Ж.АБИШЕВА

УТВЕРЖДАЮ
Директор ХМИ им. Ж. Абишева,
д.т.н., проф.
_____ С. Байсанов
«13» марта 2023 г.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ
на переработку баритсодержащего техногенного сырья

Разработан:
зав. лаборатории «Химия и технология высококремнистых материалов»
_____ Каткеева Г.Л.

докторант
кафедры «Нанотехнологии и металлургия»
_____ Туребекова К.С.

Караганда 2023

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

Настоящий технологический регламент составлен в соответствии с РДП 21-89. «Положение о составе, порядке разработки и утверждения технологических регламентов для проектирования предприятий цветной металлургии» и распространяется на комбинированную химико-флотационную технологию переработки баритового сырья – отвальные хвосты флотационного обогащения барито-полиметаллических руд Карагайлинского месторождения, с получением коллективного концентратов, а также оксида кремния.

1.1 Краткий обзор технологического процесса производства

Технологическая схема процесса переработки баритового сырья представлена на рисунке 1.

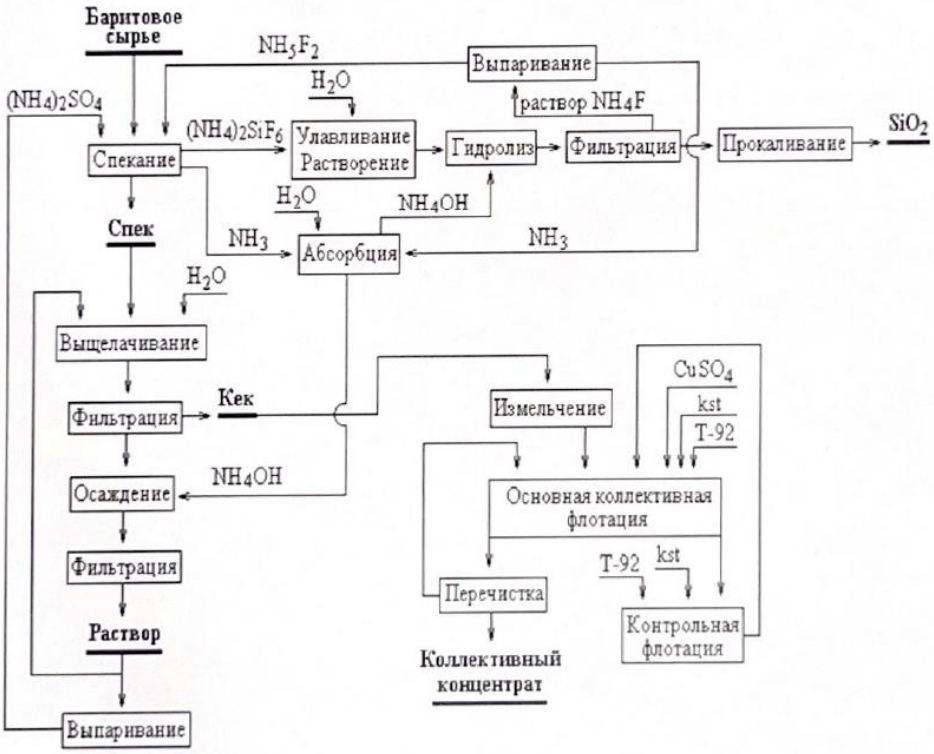
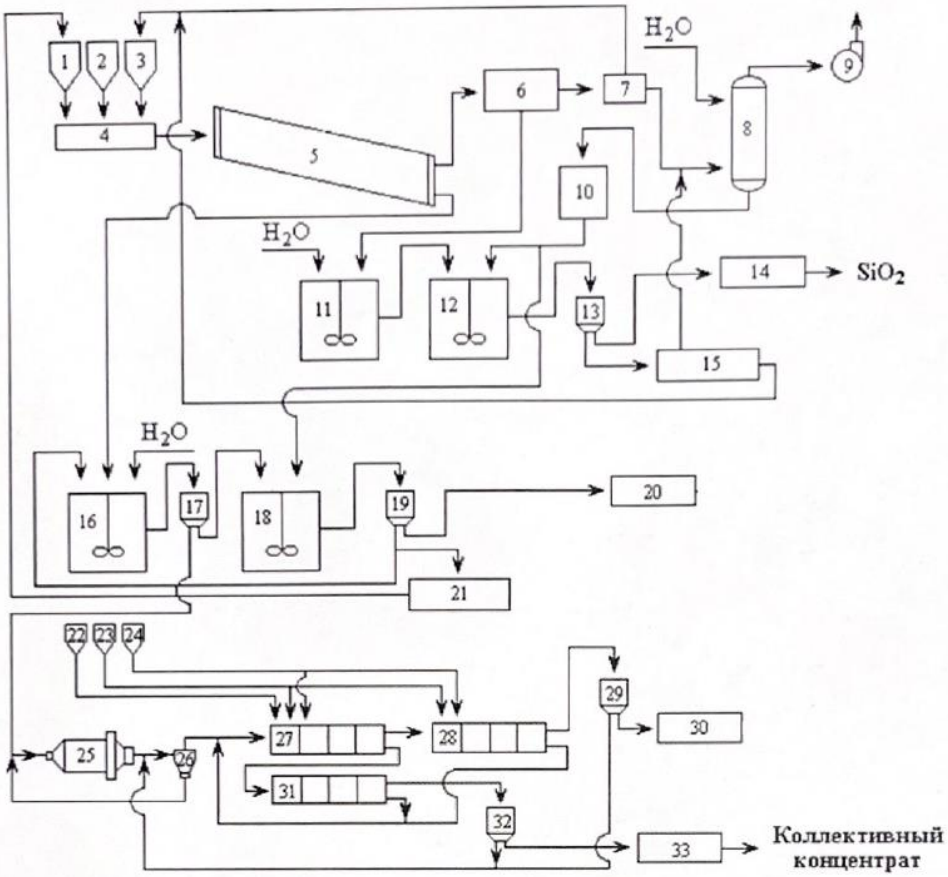


Рисунок 1 – Технологическая схема переработки баритового сырья

Схема аппаратурного оформления технологического процесса переработки баритового сырья представлена на рисунке 2.



1, 2, 3 – баки-питатели, соответственно, для сульфата аммония, баритового сырья и бифторида аммония; 4 – ленточный транспортер; 5 – барабанная электрическая печь; 6, 7 – конденсаторы; 8 – абсорбер; 9 – насос; 10 – бак-сборник раствора аммиака; 11 – емкость для растворения гексафторосиликата аммония; 12, 18 – емкости для аммиачного осаждения; 13, 17, 19, 29, 32 – фильтры; 14, 20 – печи для прокаливания; 15, 21 – выпарные установки; 16 – емкость для растворения спека баритового сырья; 22, 23, 24 – баки-питатели для водных растворов, соответственно, сульфата меди, собирателя и вспенивателя; 25 – мельница; 26 – гидроциклон; 27, 28, 31 – флотационные машины; 30, 33 – сушильные печи

Рисунок 2 – Аппаратурная схема переработки баритового сырья

Технологический процесс в зависимости от условий проведения разделяется на стадии:

- спекание;
- улавливание возгонов гексафторосиликата аммония;
- улавливание аммиака;
- гидролиз гексафторосиликата аммония;

- получение оксида кремния;
- выщелачивание спека;
- получение коллективного концентрата;

Спекание проводят с целью вскрытия баритового сырья. Для обеспечения стабильности и воспроизводимости результатов процесса спекания баритового сырья необходимо соблюдать требования по качеству шихты:

- однородность по химическому, минералогическому и гранулометрическому составу;
- постоянство химического состава;
- оптимальная крупность компонентов шихты;

Для придания шихте определенных технологических свойств шихтовой материал готовят и дозируют. Подготовка шихтовых материалов заключается в их дроблении и рассеве до нужной фракции. Дозирование шихтовых материалов производят путем взвешивания с равномерной подачей шихты в печь.

Вскрывающими реагентами выступают бифторид и сульфат аммония. Спекание осуществляют в две стадии. Первая стадия, которая протекает при 200°С, предназначена для вскрытия баритового сырья по кремнию и его связыванию в гексафторосиликат аммония:

$$SiO_2 + 3NH_4FHF = (NH_4)_2SiF_6 + NH_3 + 2H_2O. \qquad (1)$$

Бифторид аммония подают в расчете на связывание только кремния. Но при контакте с другими компонентами баритового сырья он расходуется также на побочные реакции:

$$Me_2O_3 + 6NH_4FHF = 2(NH_4)_3MeF_6 + 3H_2O, \qquad (2)$$

где *Me – Al, Fe*. В результате часть кремния на первой стадии остается не профторированной.

На второй стадии спекания при 400°С из реакционной зоны селективно удаляется гексафторосиликат аммония в результате разложения

$$(NH_4)_2SiF_6 \rightarrow SiF_4 + 2NH_3 + 2HF. \qquad (3)$$

Одновременно происходят превращения сульфата аммония в гидросульфат:

$$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_4HSO_4 + NH_3, \qquad (4)$$

и двойных фторидов металлов в простые фториды:

$$(NH_4)_3MeF_6 \rightarrow MeF_3 + 3NH_3 + 3HF, \quad (5)$$

где *Me – Al, Fe.*

С образованием гидросульфата аммония и простых фторидов становится возможным протекание реакций сульфатизации:

$$2NH_4HSO_4 + MeF_3 = NH_4Me(SO_4)_2 + NH_3 + 3HF, \quad (6)$$

где *Me - Al, Fe.*

Высвобождаемый фтороводород связывает остатки кремния во фторид. Тем самым сульфат аммония способствует эффективному расходованию бифторида аммония.

Улавливание возгонов гексафторосиликата аммония.

Гексафторосиликат аммония преимущественно образуется на первой стадии спекания баритового сырья. Его возгонка, точнее, разложение на газообразные составляющие, происходит при температуре 320°С, т.е. на второй стадии спекания.

При охлаждении отходящих газов до температур менее 320°С они выделяют из своего состава гексафторосиликат аммония. Нижним температурным пределом охлаждения является 238°С, т.к. при этой температуре начинает образовываться бифторид аммония, тоже находящийся в составе возгонов.

С целью улавливания гексафторосиликата аммония необходимо создать направленный поток возгонов в охлаждаемую область, используя для этого насос.

Тем самым охлаждением газов, выделяющихся при спекании баритового сырья, в температурном интервале 320-238°С возможно селективное улавливание гексафторосиликата аммония.

Улавливание аммиака.

После улавливания гексафторосиликата аммония в составе возгонов остаются фтороводород и аммиак.

При дальнейшем охлаждении газов в температурном интервале 238-168°С можно выделить фтороводород, связывая его с частью аммиака в бифторид аммония:

$$NH_3 + 2HF \rightarrow NH_4FHF. \quad (7)$$

Оставшийся аммиак тоже требует улавливания. Его последующее использование в виде аммиачного раствора определяет способ улавливания – абсорбция водой. В процессе абсорбции образующийся аммиачный раствор нужно охлаждать, т.к. разогревание раствора нагретым поглощаемым аммиаком и выделяемым теплом от реакции взаимодействия аммиака с водой приводит к снижению поглощения аммиака.

Гидролиз гексафторосиликата аммония.

После растворения в воде уловленного гексафторсиликата аммония его обрабатывают раствором аммиака.

В воде гексафторсиликат аммония подвергается гидролизу, представляющему собой равновесие

$$(NH_4)_2SiF_6 + H_2O \leftrightarrow 2NH_4F + SiO_2 + 4HF, \qquad (8)$$

которое сдвинуто влево. В присутствии аммиака это равновесие сдвигается вправо в результате связывания фтороводорода аммиаком во фторид аммония:

$$(NH_4)_2SiF_6 + 4NH_4OH \rightarrow H_4SiO_4 + 6NH_4F. \qquad (9)$$

Тем самым аммиачный гидролиз гексафторсиликата аммония способствует переходу кремния из фторида в оксид. Образование фторида аммония дает возможность для регенерации вскрывающего реагента.

Оксид кремния выделяется в растворе в виде гидратированного осадка, который можно отделить от раствора фильтрованием. Отфильтрованный раствор фторида аммония направляют на регенерацию вскрывающего реагента.

Получение оксида кремния.

Осадок, выделенный из раствора после аммиачного гидролиза гексафторсиликата аммония, представляет собой гидратированный оксид кремния. Для его дегидратации осадок подвергают термообработке, при котором происходит образование оксида кремния:

$$SiO_2 \cdot nH_2O \rightarrow SiO_2 + nH_2O. \qquad (10)$$

При термообработке улетучиваются остатки фторида аммония. Поэтому получаемый оксид кремния теоретически не должен содержать примеси. На практике наличие примесей будет зависеть от чистоты используемой воды и оборудования.

Выщелачивание спека.

Выщелачивание спека баритового сырья осуществляют водой. При этом сульфатизированные компоненты баритового сырья переходят из твердой фазы в жидкую. Расход воды определяют по растворимости выщелачиваемых солей. Основная доля воды будет приходиться на сульфат алюминия аммония, т.к. он имеет небольшую растворимость и большую массовую долю в спеке. Нагревание и перемешивание пульпы способствует увеличению скорости растворения. Для нагревания можно использовать тепло спека.

После фильтрации в кеке остаются преимущественно барит и сульфиды металлов. Раствор имеет pH=1-2 за счет присутствия гидросульфата

аммония. Такое pH способствует устойчивости раствора к разложению из-за гидролиза.

Получение коллективного концентрата.

Обескремненное баритовое сырье представляет собой смесь барита и сульфидных минералов меди, цинка, свинца и железа. В кеке сульфидные минералы могут находиться в сростках с минералами барита, которые можно раскрыть измельчением. Кроме того, измельчение необходимо для получения флотационного класса частиц -0,071 мм. Учитывая, что кек является влажным материалом, измельчение должно быть мокрым.

Сульфидные минералы можно выделить флотацией в коллективный концентрат в виде пенного продукта. В качестве флотационных реагентов можно использовать сульфат меди в роли активатора для сульфидных минералов, бутиловый ксантогенат калия в роли собирателя для сульфидных минералов и оксаль Т-92 в роли вспенивателя. Подача флотационных реагентов предусмотрена в жидком виде. Жидким является только вспениватель Т-92. Твердые сульфат меди и бутиловый ксантогенат калия хорошо растворимы в воде. Подготовка флотационных реагентов, сульфата меди и бутилового ксантогената калия, заключается в приготовлении водных растворов данных реагентов.

В процессе основной флотации пенный продукт загрязняется частицами барита. Для удаления барита из концентрата основной флотации предусмотрена перечистка, проводимая методом флотации без использования флотационных реагентов. Перечистка позволяет поднять качество концентрата за счет уменьшения содержания барита.

Пенный продукт перечистки после фильтрации и высушивания представляет собой коллективный сульфидный концентрат меди, свинца, цинка и железа.

Для доизвлечения сульфидных частиц камерный продукт основной флотации можно подвергнуть контрольной флотации. Контрольную флотацию можно проводить в тех же условиях, что и основную флотацию, без использования активатора. Пенный продукт контрольной флотации по содержанию компонентов сходен с обескремненным баритовым сырьем. Его можно направить в начало процесса флотации.

Камерный продукт контрольной флотации после фильтрации и высушивания представляет собой продукт, обогащенный по бариту – баритовый концентрат.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДИМОГО ПРОДУКТА

Продуктами переработки баритового сырья по предлагаемой технологии являются оксид кремния, баритовый и коллективный концентраты. Их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Продукты переработки баритового сырья

Наименование	**ГОСТ, ТУ и др. НТД**	**Характеристика**
Оксид кремния	18307-78	Выход – 434 кг/т, состав, масс. %: SiO_2 - 90,6
Баритовый концентрат	4682-84	Выход – 402 кг/т, состав, масс. %: $BaSO_4$ – 91,2
Коллективный концентрат	Нет стандарта	Выход – 68 кг/т, состав, масс. %: *Zn* – 8,7; *Pb* – 7,2; *Cu* – 2,9

Промежуточным продуктом является раствор водного выщелачивания спека баритового сырья, состав которого приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав раствора выщелачивания спека баритового сырья

Компонент	**Содержание, г/л**	**Компонент**	**Содержание, г/л**
SO_4^{2-}	166,2	*Fe*	4,2
NH_4^+	24,1	*K*	2,1
Al	5,9	*Na*	1,4

3 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ

Для переработки баритового сырья по предлагаемой технологии предусмотрено использование материалов, характеристики которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристика сырья и материалов

Сырье, материалы	**ГОСТ, ТУ и др. НТД**	**Характеристика**
1	2	3
Медный купорос	19347-99	Кристаллическая голубая соль, хорошо растворимая в воде, с содержанием не менее 25,22% в пересчете на медь
Баритовое сырье	Нет стандарта	Серая масса из твердых частиц со средним размером 0,078 мм и содержанием основных компонентов SiO_2 – 40,0; $BaSO_4$ – 37,0; Al_2O_3 – 5,3; Fe – 4,6; S – 6,8; Zn – 0,6; MgO – 0,6; Pb – 0,5; Cu – 0,2
Бифторид аммония	9546-75	Кислая кристаллическая белая соль, хорошо растворимая в воде, с содержанием 99% основного вещества
Сульфат аммония	9027-82	Химически нейтральная кристаллическая слабо гигроскопичная соль белого цвета, хорошо растворимая в воде, с содержанием 21% азота и 24% серы
Аммиак водный	12.1.007-76	Водный раствор, содержание аммиака не менее 18%
Бутиловый ксантогенат калия	7927-75	Твердые гранулы желтого цвета со специфическим запахом, хорошо растворимые в воде, с содержанием не менее 90% основного вещества
Флотореагент - оксаль Т-92 (вспениватель)	2452-029-05766801-94	Смесь многоатомных спиртов, легкоподвижная, прозрачная, нерасслаивающаяся маслянистая жидкость с ароматическим запахом желтого цвета

4 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

4.1 Спекание

Спекание ведут в электрической печи (рисунок 2, позиция 5). Можно использовать барабанную электрическую печь. Для лучшего перемешивания и предотвращения образования настылей печь можно оснастить металлическими шарами.

Работа печи должна обеспечивать существование особых температурных зон для протекания двух стадий спекания: 1 стадия – 200 ^{0}C; 2 стадия – 400 ^{0}C. Вращение печи регулируют по времени, необходимому для прохождения материала по всем стадиям спекания. Условия спекания приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Условия спекания

Параметр	Значение
Температура, ^{0}C	200 (1 стадия), 400 (2 стадия)
Время, мин.	180 (1 стадия), 90 (2 стадия)

4.2 Улавливание возгонов гексафторосиликата аммония

Возгоны с исходной температурой 400 ^{0}C, образующиеся в барабанной печи в процессе спекания баритового сырья, откачивают вакуумным насосом (рисунок 2, позиция 9) и пропускают через конденсатор (рисунок 2, позиция 6), где создают температуру 250-300 ^{0}C. На участке от печи до конденсатора необходимо поддерживать температуру возгонов не ниже 320 ^{0}C. При необходимости участок снабдить нагревательным устройством.

На внутренней поверхности конденсатора в результате охлаждения возгонов оседает кристаллический гексафторосиликат аммония, который собирают и направляют на дальнейшую переработку.

После улавливания гексафторосиликата аммония возгоны пропускают через конденсатор (рисунок 2, позиция 7) с температурой рабочей зоны не ниже 170 ^{0}C. В конденсаторе происходит улавливание жидкого бифторида аммония, который направляют на спекание баритового сырья.

4.3 Улавливание аммиака

Возгоны после улавливания гексафторосиликата и бифторида аммония состоят из аммиака и паров воды. Их охлаждают и улавливают в абсорбере (рисунок 2, позиция 8), пропуская воду.

Здесь же улавливают газы, выделяющиеся при выпаривании раствора фторида аммония.

Абсорбцию аммиака ведут до его концентрации в растворе 10 %. Раствор аммиака собирают в отдельную емкость (рисунок 2, позиция 10).

4.4 Гидролиз гексафторосиликата аммония

Кристаллический гексафторосиликат аммония растворяют в емкости при перемешивании (рисунок 2, позиция 11) при соотношении Т:Ж = 1:6. Раствор гексафторосиликата аммония смешивают в емкости (рисунок 2, позиция 12) с раствором аммиака из бака-сборника (рисунок 2, позиция 10). Гидролиз ведут при перемешивании без нагрева при pH не более 8. Выделяющийся осадок гидратированного оксида кремния отделяют фильтрованием (рисунок 2, позиция 13).

4.5 Получение оксида кремния

Для дегидратации оксида кремния, полученного при гидролизе гексафторосиликата аммония, его прокаливают в печи (рисунок 2, позиция 14) при температуре 550-600 ^{0}С. Состав прокаленного оксида кремния приведен в таблице 1.

4.6 Подготовка флотационных реагентов

Раствор сульфата меди готовят без нагрева в баке-питателе (рисунок 2, позиция 22) растворением в воде медного купороса до концентрации 5 % по основному веществу.

Раствор собирателя – бутилового ксантогената калия, готовят без нагрева в баке-питателе (рисунок 2, позиция 23) растворением в воде до концентрации 5 % по основному веществу.

4.7 Основная коллективная флотация

Пульпу для основной коллективной флотации направляют во флотационную машину (рисунок 2, позиция 27), куда также подают растворы сульфата меди, бутилового ксантогената калия и вспенивателя Т-92 из баков-питателей (рисунок 2, позиции 22, 23, 24). Условия флотации приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Условия основной коллективной флотации обескремненного баритового сырья

Параметр	Значение

Плотность пульпы, Т:Ж	1:5
Расход сульфата меди, г/т	150
Расход собирателя, г/т	240
Расход вспенивателя, г/т	60
Продолжительность агитации пульпы с сульфатом меди, мин.	5
Продолжительность агитации пульпы с собирателем, мин.	1
Продолжительность агитации пульпы со вспенивателем, мин.	1
Продолжительность флотации, мин.	10

Пенный продукт направляют на перечистку. Камерный продукт направляют на контрольную флотацию.

4.8 Перечистка

Перечистку концентрата основной коллективной флотации ведут во флотационной машине (рисунок 2, позиция 31) в безреагентном режиме при Т:Ж = 1:4 и продолжительности флотации 3 мин.

Пенный продукт перечистки после фильтрации (рисунок 2, позиция 32) направляют в сушильную печь (рисунок 2, позиция 33) и получают коллективный концентрат, состав которого приведен в таблице 1.

Фильтрат используют как оборотные воды для приготовления флотационной пульпы.

Камерный продукт перечистки направляют на основную коллективную флотацию.

4.9 Контрольная флотация

Контрольную флотацию камерного продукта основной коллективной флотации ведут во флотационной машине (рисунок 2, позиция 28) с подачей собирателя и вспенивателя из баков-питателей (рисунок 2, позиции 23, 24). Условия флотации приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия контрольной флотации

Параметр	Значение
Плотность пульпы, Т:Ж	1:5
Расход собирателя, г/т	160

Расход вспенивателя, г/т	40
Продолжительность агитации пульпы с собирателем, мин.	1
Продолжительность агитации пульпы со вспенивателем, мин.	1
Продолжительность флотации, мин.	5

Пенный продукт направляют на основную коллективную флотацию.

Камерный продукт после фильтрации (рисунок 2, позиция 29) направляют в сушильную печь (рисунок 2, позиция 30) и получают баритовый концентрат, состав которого приведен в таблице 1.

Фильтрат используют как оборотные воды для приготовления флотационной пульпы.